

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

D3

(11)Publication number : 2001-307545

(43)Date of publication of application : 02.11.2001

(51)Int.Cl.

H01B 1/06  
C08J 3/24  
C08J 5/18  
C08K 3/32  
C08K 7/14  
C08L 71/02  
C08L 83/04  
H01M 8/02  
H01M 8/10

(21)Application number : 2000-249319

(71)Applicant : NATL INST OF ADVANCED  
INDUSTRIAL SCIENCE &  
TECHNOLOGY METI  
HONMA ITARU  
SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.2000

(72)Inventor : HONMA ITARU  
NOMURA SHIGEKI  
SUGIMOTO TOSHIYA  
NISHIKAWA OSAMU

(30)Priority

Priority number : 11264066  
2000038727

Priority date : 17.09.1999  
16.02.2000

Priority country : JP  
JP

(54) PROTON CONDUCTIVE FILM, ITS MANUFACTURING METHOD, AND FUEL CELL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton conductive film excellent in heat resistance, durability, and proton conductivity even at high temperatures, its manufacturing method, and a fuel cell using it.

SOLUTION: This proton conductive film comprises an organic material (A), a three-dimensional crosslinking structure having metal-oxygen bonds (B), a proton conductivity importing agent (C), and water (D). (i) The organic material (A) has the number average molecular weight of 56-30,000 and four or more linked carbon atoms in a main chain, and additionally, (ii) the organic material (A) and the three-dimensional crosslinking structure (B) are joined by covalent bonds.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]Are an organic substance (A), a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) which has a metal-oxygen bond, a proton conductivity grant agent (C), and water (D) a proton conductive film to contain, and (i) organic substance (A), A proton conductive film which has a number average molecular weight of 56-30000, and has at least four connected carbon atoms in a main chain, and is further characterized by having combined (ii) organic substance (A) and a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) by a covalent bond.

[Claim 2]The proton conductive film according to claim 1, wherein organic substances (A) are polyether.

[Claim 3]The proton conductive film according to claim 2, wherein an organic substance (A) is polytetramethylene oxide.

[Claim 4]The proton conductive film according to claim 1, wherein organic substances (A) are polymethylenes.

[Claim 5]The proton conductive film according to claim 4, wherein an organic substance (A) is octamethylene.

[Claim 6]The proton conductive film according to claim 1, wherein an organic substance (A) contains water retention resin (E) which has less than four connected carbon atoms in a main chain further.

[Claim 7]The proton conductive film according to claim 6, wherein water retention resin (E) is polyethylene oxide.

[Claim 8]The proton conductive film according to claim 1, wherein an organic substance (A) is a mixture of polytetramethylene oxide and polyethylene oxide.

[Claim 9]The proton conductive film according to claim 1, wherein a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) is formed of a silicon-oxygen bond.

[Claim 10]The proton conductive film according to claim 1, wherein a proton conductivity grant agent (C) is inorganic solid acid.

[Claim 11]The proton conductive film according to claim 10, wherein inorganic solid acid is tungstophosphoric acid.

[Claim 12]a proton conductivity grant agent (C) receives total quantity 100 weight section of an organic substance (A) and a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) — 5 ~ 500 weight-section \*\*\*\* — the proton conductive film according to claim 1 characterized by things.

[Claim 13]The proton conductive film according to claim 1 by which water (D) being included one to 60% of the weight to the proton conductive film whole quantity.

[Claim 14]The proton conductive film containing a reinforcing agent (F) according to claim 1.

[Claim 15]The proton conductive film according to claim 14, wherein a reinforcing agent (F) is glass fiber.

[Claim 16]A manufacturing method of a proton conductive film characterized by what it is [ a thing ] characterized by comprising the following.

A process of preparing the system of reaction containing an organic substance (A), a hydrolytic inorganic compound which forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B), and a mixture which mixed a proton conductivity grant agent (C), and producing it.

A process which performs a sol gel reaction by making water (D) of a steam or a fluid exist in the produced this system of reaction, and makes a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) by a metal-oxygen bond form into a film.

[Claim 17]A manufacturing method of a proton conductive film characterized by what it is [ a thing ] characterized by comprising the following.

A process of preparing the system of reaction containing an organic substance (A), a hydrolytic inorganic compound which forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B), and a mixture which mixed a proton conductivity grant agent (C), and producing it.

A process which performs a sol gel reaction by making alcohol of water (D) of a steam or a fluid, and four or less carbon atom alcohol vapor, or a fluid exist in the produced this system of reaction, and makes a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) by a metal-oxygen bond form into a film.

[Claim 18]A manufacturing method of the proton conductive film according to claim 16 or 17 mixing an organic substance (A) and a hydrolytic inorganic compound which forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) in an organic solvent (G).

[Claim 19]A manufacturing method of the proton conductive film according to claim 18, wherein specific inductive capacity is 20 or more and the boiling point adds a not less than 100 °C compound (H) to an organic solvent (G) further.

[Claim 20]A manufacturing method of the proton conductive film according to claim 19 in which specific inductive capacity is 20 or more, and the boiling point is characterized by choosing a not less than 100 °C compound (H) from ethylene carbonate, propylene carbonate, or butylene carbonate.

[Claim 21]A fuel cell which uses a proton conductive film of a statement for any 1 paragraph of claims 1-15, and is characterized by things.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the fuel cell which used a proton conductive film, its manufacturing method, and it.

It is related with the proton conductive film in which the proton conductivity which was excellent in heat resistance or endurance and was moreover excellent also in the elevated temperature in more detail is shown, its manufacturing method, and the fuel cell using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, since generation efficiency is highly excellent in environment nature, the fuel cell attracts attention as a power plant of the next generation which can contribute to solution of the environmental problem and energy problems which are big SUBJECT socially. Although a fuel cell is generally classified into some types according to an electrolytic kind, even if it compares a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) with which other types, they are small size and high power also in this.

It is considered as the next-generation main force as fuel cells, such as a small-scale type on site, an object for mobiles (mount), and portable.

[0003] Thus, theoretically, although the polymer electrolyte fuel cell has the outstanding strong point, with a regrettable thing the place by the present, Since a practical electrolyte membrane material which filled all of the heat resistance and endurance which are military requirements required as an electrolyte membrane, proton conductivity, etc. does not exist, In the polymer electrolyte fuel cell of the actual condition which does not yet result in a practical use stage, but is in a trial production or a testing phase, Perfluoro alkylene is made into a main skeleton and the fluorine system film which has ion exchange groups, such as a sulfonic group and a carboxylic acid group, at the end of a perfluoro vinyl ether side chain in part is mainly used as the electrolyte membrane, as such a fluorine system film — for example, a Nafion R film (Du Pont) U.S. Pat. No. 4,330,654, a Dow film (Dow Chemical, JP,4-366137,A), an Aciplex R film (Asahi Chemical Industry [ Co., Ltd. ] Co., Ltd., JP,6-342665,A), a Flemion R film (Asahi Glass [ Co., Ltd. ] Co., Ltd.), etc. are known.

[0004] In the present polymer electrolyte fuel cell used for the electrolyte membrane, these fluorine system film. Since the ion channel structure which has contributed to proton conduction will be destroyed if the fluorine system film itself has glass transition temperature (T<sub>g</sub>) at nearly 130 \*\* and it makes it a temperature range higher than it, operation is usually performed from the room temperature in an about 80 \*\* comparatively low temperature range. Undesirably, if operation in a temperature range low for a fuel cell has a low operating temperature, generation efficiency not only becomes low, but the fatal problem that poisoning by the carbon monoxide of a catalyst happens notably etc. will produce it.

[0005] In the field of a fuel cell, in order to avoid the problem accompanying operation in such a low temperature range, operating in a higher temperature range is always pursued, and operation in a higher temperature range takes a operation effect which is described below. For example, if

an operating temperature will be not less than 100 \*\*, the waste heat management of generation efficiency also becomes possible, and it not only improves, but it can utilize energy efficiently. If an operating temperature can be raised to 140 \*\*, not only a waste heat management but improvement in efficiency and the width of catalyst material selection spread, and a cheap fuel cell can be realized.

[0006] In order to raise the operating temperature of a polymer electrolyte fuel cell, various electrolyte membrane materials (namely, proton conductive material) are proposed so that it may state below until now. The heat-resistant aromatic system polymer material used as instead of [ of the conventional fluorine system film ] is typical. For example, although polybenzimidazole (JP,9-110982,A), polyether sulphone (JP,10-21943,A, JP,10-45913,A), a polyether ether ketone (JP,9-87510,A), etc. are mentioned. Since each of these aromatic system polymer materials is very upright high molecular compounds, there is a problem that possibilities, such as breakage, are high, in the case of film-electrode conjugate formation. In order that these aromatic system polymer materials may moreover give proton conductivity required for an electrolyte membrane, it is embellished with acidic groups, such as a sulfonic group and a phosphate group, and, as a result, have become water solubility or water swelling nature, but. In the case of water solubility, there is a problem of being inapplicable to the system which water like a fuel cell generates, and there is a problem that an electrode may be damaged with the stress by swelling also when it is water swelling nature, or membrane failure may happen by the strength reduction of the film by swelling.

[0007] On the other hand, the following inorganic materials are also proposed as a proton conductive material. for example, south obtains the inorganic material of proton conductivity by adding various acid in a hydrolytic silyl compound — \*\*\*\* (Solid State Ionics74 (1994), the 105th page) — these inorganic materials, although an elevated temperature also shows proton conductivity stably. When it is considered as a thin film, it is easy to be divided, and there is a problem that handling and electrode production are difficult. In order to conquer such a problem, the method (JP,8-249923,A) of grinding the inorganic material of proton conductivity, for example, and mixing with an elastomer, the method (JP,10-69817,A) of mixing with sulfone group content polymers, etc. are tried, but. As for no these methods, the polymeric material of a binder has combination with an inorganic bridging body, etc., but moreover, since a fundamental thermal property does not have a polymeric-material independent and a big difference, a structural change of a polymeric material takes place and the problem that stable proton conductivity is not shown produces it in a high temperature region.

[0008] As mentioned above, in order to improve the problem in the conventional polymer electrolyte fuel cell. In spite of having done the research and development about various electrolyte membrane materials, the actual condition was that the proton conductive film which has endurance sufficient at an elevated temperature (for example, not less than 100 \*\*) and with which it was [ old place ] moreover satisfied of mechanical performance etc. does not yet exist.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order that the purpose of this invention may solve the problem in the conventional polymer electrolyte fuel cell, it is in providing a proton conductive film in which the proton conductivity which was excellent in heat resistance or endurance and was moreover excellent also in the elevated temperature is shown, and a manufacturing method for the same, and providing the fuel cell which uses this proton conductive film further.

[0010]

[Means for Solving the Problem] When this invention persons repeat research wholeheartedly about various electrolyte membrane materials in view of an aforementioned problem, as an essential ingredient which constitutes a film, By selecting combination of a specific organic substance, a three-dimensional structure-of-cross-linkage object which has a specific metal-oxygen bond, a proton conductivity grant agent, and a specific proton transmitter, A covalent bond is formed between the above-mentioned organic substance and a three-dimensional structure-of-cross-linkage object. It found out that epoch-making organic inorganic composite membrane which shows proton conductivity which was excellent in heat resistance and

endurance which will be in a dispersion state (nano dispersion) in a molecular level whose ingredient of both is very fine, and do not look at an example to the former as a result, and was moreover excellent also in an elevated temperature was obtained. And this invention comes to be completed based on these knowledge.

[0011]Namely, a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) which has an organic substance (A) and metal-oxygen bond according to the invention of the 1st of this invention, Are a proton conductivity grant agent (C) and water (D) a proton conductive film to contain, and (i) organic substance (A). It has a number average molecular weight of 56-30000, and has at least four connected carbon atoms in a main chain, and a proton conductive film further characterized by having combined (ii) organic substance (A) and a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) by a covalent bond is provided.

[0012]According to the invention of the 2nd of this invention, in the 1st invention, a proton conductive film, wherein organic substances (A) are polyether is provided.

[0013]According to the invention of the 3rd of this invention, in the 2nd invention, a proton conductive film, wherein an organic substance (A) is polytetramethylene oxide is provided further again.

[0014]According to the invention of the 4th of this invention, in the 1st invention, a proton conductive film, wherein organic substances (A) are polymethylenes is provided.

[0015]According to the invention of the 5th of this invention, in the 4th invention, a proton conductive film, wherein an organic substance (A) is octamethylene is provided further again.

[0016]According to the invention of the 6th of this invention, in the 1st invention, a proton conductive film, wherein an organic substance (A) contains water retention resin (E) which has less than four connected carbon atoms in a main chain further is provided.

[0017]According to the invention of the 7th of this invention, in the 6th invention, a proton conductive film, wherein water retention resin (E) is polyethylene oxide is provided further again.

[0018]According to the invention of the 8th of this invention, in the 1st invention, a proton conductive film, wherein an organic substance (A) is a mixture of polytetramethylene oxide and polyethylene oxide is provided.

[0019]According to the invention of the 9th of this invention, in the 1st invention, a proton conductive film, wherein a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) is formed of a silicon-oxygen bond is provided further again.

[0020]According to the invention of the 10th of this invention, in the 1st invention, a proton conductive film, wherein a proton conductivity grant agent (C) is inorganic solid acid is provided.

[0021]According to the invention of the 11th of this invention, in the 10th invention, a proton conductive film, wherein inorganic solid acid is tungstophosphoric acid is provided further again.

[0022]moreover — according to the invention of the 12th of this invention, in the 1st invention, a proton conductivity grant agent (C) receives total quantity 100 weight section of an organic substance (A) and a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) — 5 - 500 weight-section \*\*\*\* — a proton conductive film characterized by things is provided.

[0023]According to the invention of the 13th of this invention, in the 1st invention, a proton conductive film by which water (D) being included one to 60% of the weight to the proton conductive film whole quantity is provided further again.

[0024]According to the invention of the 14th of this invention, in the 1st invention, a proton conductive film further characterized by containing a reinforcing agent (F) is provided.

[0025]According to the invention of the 15th of this invention, in the 14th invention, a proton conductive film, wherein a reinforcing agent (F) is glass fiber is provided further again.

[0026]A process of preparing the system of reaction which, on the other hand, contains an organic substance (A), a hydrolytic inorganic compound which forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B), and a mixture which mixed a proton conductivity grant agent (C) according to the invention of the 16th of this invention, and producing it, By making water (D) of a steam or a fluid exist in the produced this system of reaction, a sol gel reaction is performed and a manufacturing method of a proton conductive film characterized by what a process in which a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) by a metal-oxygen bond is made to form is included for in a film is provided.

[0027]A process of preparing the system of reaction which contains an organic substance (A), a hydrolytic inorganic compound which forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B), and a mixture which mixed a proton conductivity grant agent (C) according to the invention of the 17th of this invention, and producing it, A sol gel reaction is performed by making alcohol of water (D) of a steam or a fluid, and four or less carbon atom alcohol vapor, or a fluid exist in the produced this system of reaction, A manufacturing method of a proton conductive film characterized by what a process which makes a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) by a metal-oxygen bond form into a film is included for is provided.

[0028]According to the invention of the 18th of this invention, in an invention of the 16th or 17, a manufacturing method of a proton conductive film mixing an organic substance (A) and a hydrolytic inorganic compound which forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) in an organic solvent (G) is provided further again.

[0029]According to the invention of the 19th of this invention, in the 18th invention, a manufacturing method of a proton conductive film, wherein specific inductive capacity is 20 or more and the boiling point adds a not less than 100 \*\* compound (H) to an organic solvent (G) further is provided.

[0030]According to the invention of the 20th of this invention, in the 19th invention, a manufacturing method of a proton conductive film which specific inductive capacity is 20 or more, and is characterized by choosing the boiling point from ethylene carbonate, propylene carbonate, or butylene carbonate, as for a not less than 100 \*\* compound (H) is provided further again.

[0031]On the other hand, according to the invention of the 21st of this invention, a fuel cell which uses a proton conductive film obtained by the 1st thru/or the 15th one of inventions, and is characterized by things is provided again.

[Embodiment of the Invention]Hereafter, this invention is explained in detail.

[0032]1. Organic substance (A)

The proton conductive film of this invention contains an organic substance (A), the three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) which has a metal-oxygen bond, a proton conductivity grant agent (C), and water (D). The organic substance (A) of this invention is used in order to give moderate pliability to a proton conductive film and to make handling and electrode production easy, but it is important for it to satisfy two requirements which have a number average molecular weight of 56-30000, and also say at least four connected carbon atoms suddenly to a main chain.

[0033]Since the proton conductivity grant agent (C) used together is an acid component although not restricted in particular if only an organic substance (A) satisfies the two above-mentioned requirements, that into which structure is not decomposed with acid is used preferably.

[0034]Since the organic substance which does not satisfy the requirements which also say at least four connected carbon atoms suddenly to a main chain cannot form the film which has pliability, it is not desirable. Although pliability is acquired when hetero atoms, such as oxygen, nitrogen, and sulfur, are included on the way even if the connected carbon atom is less than four pieces, since a polar shift takes place within 1 - 3 chain of a carbon atom and it becomes very easy to receive hydrolysis by the proton and water in a film as a result, it is not desirable. On the other hand, since such a polar shift will be greatly improved if it has a carbon atom of 4 or more \*\*\*\*s even if it is an organic substance which contains hetero atoms, such as oxygen, nitrogen, and sulfur, even if, it can use as an organic substance of this invention.

[0035]As long as an organic substance (A) has at least four connected carbon atoms in a main chain, it may be a straight chain, may have branching etc., and may contain hetero atoms, such as oxygen, nitrogen, and sulfur, on the way, and may have what kind of structure further. Although the organic substance of the easiest structure of having a carbon atom of 4 chains is butylene, the molecular weight is 56. As for the number average molecular weight of an organic substance, although there is no maximum in particular in the number of chains of a carbon atom, in order to expect the heat-resistant effect by combination with an organic substance (A) and a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B), it is desirable that it is 30000 or less.

[0036] If the compound applicable to the organic substance (A) of this invention is illustrated here. For example, polyether, such as polytetramethylene oxide and polyhexamethylene oxide; Polyacrylic acid and polymethacrylic acid. These [ (less or equal and ) two are summarized and it is called poly(meta) acrylic acid for short.], Poly(meta) acrylic acid n-propyl, poly(meta) acrylic acid isopropyl, Poly(meta) acrylic acid n-butyl, poly (meta) isobutyl acrylate, Poly(meta) acrylic acid sec-butyl, poly(meta) acrylic acid tert-butyl, Poly(meta) acrylic acid n-hexyl, poly(meta) acrylic acid cyclohexyl, Poly(meta) acrylic acid n-octyl, poly(meta) acrylic acid isooctyl, Poly (meta) 2-ethylhexyl acrylate, poly (meta) decyl acrylate, Poly(meta) acrylic acid lauryl, poly(meta) acrylic acid isononyl, Poly(meta) acrylic acid, such as poly(meta) acrylic acid isoboronyl, poly (meta) acrylic acid benzyl, and poly(meta) acrylic acid stearyl; Polyacrylamide, poly N-alkyl acrylamide, Acrylamide, such as poly 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid; Polyvinyl acetate, Poly formic acid vinyl, polyp Ropion acid vinyl, polybutanoic acid vinyl, poly n-caproic acid vinyl, Poly isocaproic acid vinyl, polyoctanoic acid vinyl, polylauric acid vinyl, Polypulmitic acid vinyl, polystearic acid vinyl, polytrimethyl vinyl acetate, Polychlorovinyl acetate, polytrichloroacetic acid vinyl, polytrifluorovinyl acetate, Acetal resin, such as vinyl ester; polyvinyl alcohol; polyvinyl butyrals, such as polybenzoic acid vinyl and polypivalic-acid vinyl; Tetramethylen, Hexamethylene, octamethylene, decamethylene, dodecamethylene, Polyolefines, such as polymethylenes, such as tetradecamethylene, further long-chain polyethylene, polypropylene, and polyisobutylene; although fluoro-resins, such as polytetrafluoroethylene and polyvinylidene fluoride, etc. are mentioned, in this invention, it is not limited to these. In this invention, these copolymers may be used, and two or more kinds can also use these organicity polymer further, mixing. Although polyether, polyolefines, a fluoro-resin, etc. are suitably used from the field of the stability to acid and heat also in these organic substances. When grant of pliability and compatibility with a three-dimensional structure-of-cross-linkage object or a proton conductivity grant agent are taken into consideration, it is more preferred to use polyether, such as polytetramethylene oxide and polyhexamethylene oxide, especially. Polyether becomes very advantageous in order to attain high proton conductivity with the polarity of an ether bond, since it has moderate pliability. and it is good and the addition of more proton conductivity grant agents of compatibility with a three-dimensional structure-of-cross-linkage object or a proton conductivity grant agent is attained.

[0037] When heat resistance other than the above-mentioned characteristic is taken into consideration, especially the thing for which polytetramethylene oxide is used is preferred. It is [ oxide / polytetramethylene ] easily and cheaply available with marketing in that by which the molecular weight was controlled. If it is used for the proton conductive film of this invention, sufficient pliability can be revealed, and neither coloring nor cutting takes place to 160 \*\*, but it excels in heat resistance, and can use preferably. Although the molecular weight in particular of polytetramethylene oxide is not restricted, 200 or more and 2000 or less thing is preferably used for weight average molecular weight.

[0038] If heat resistance and acid resistance are taken into consideration, a polymethylene chain without an ether bond and what is called an olefin chain can also be used conveniently. As this example, tetramethylen, hexamethylene, octamethylene, decamethylene, dodecamethylene, tetradecamethylene, further long-chain polyethylene, isobutylene with branching, and isoprene are mentioned, and these mixtures may be used. Among these, especially, a methylene chain can show high conductivity and can use the thing of 4-20 conveniently.

[0039] Polar groups, such as a carboxylic acid group, a hydroxyl group, a sulfonic group, and a phosphate group, may be introduced into these organic substances from the field of compatibility with an ion conduction medium or an inorganic bridging body. Especially in the case of polyolefines and a fluoro-resin, it is desirable to introduce such a polar group with techniques, such as copolymerization.

[0040] Water retention resin (E) of 4 or less \*\*\*\* of carbon atoms, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol, may be added to an organic substance (A) in the range which does not lose heat resistance other than the above-mentioned organic polymer. Although water retention resin means here the resin which can contain water 5% of the weight or more and there is no restriction in particular in the molecular weight, especially the thing that can be dissolved in

water is preferred. Such water retention resin (E) can bear the role holding the water (D) which is a proton transmitter, and contributes it to the proton convective manifestation especially stable from low temperature.

[0041] Although the content ratio of water retention resin changes with the thermal stability of water retention resin, acid resistance, etc., the content of water retention resin in organic substance (A) 100 weight section is usually 10 - 80 weight section preferably five to 95 weight section. The water retention effect cannot be expected that the content is less than five weight sections, but on the other hand, if 80 weight sections are exceeded, membranous heat resistance will get worse.

[0042] Although the combination of polytetramethylene oxide and a polyethylene glycol is mentioned as one of the desirable modes of an organic substance (A). In that case, the molecular weight of polytetramethylene oxide, The molecular weight of a polyethylene glycol has [ about 200-2000 and that weight average molecular weight is about 100-1000 on the other hand ] preferred weight average molecular weight, and the content ratio of a polyethylene glycol is suitably decided in the range which does not lose membranous heat resistance.

[0043] Although stated also later, in this invention, an organic substance (A) and the three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) which has a metal-oxygen bond require in a film that it should be combined by the covalent bond, and the following two methods can be illustrated as a method of obtaining such a covalent bond.

1) How to introduce substituents, such as a hydrolytic silyl group and a metal alkoxide, beforehand to an organic substance (A) for example, a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) and combination are possible, and to attain a covalent bond using this substituent.

2) How to introduce substituents, such as an isocyanate group, a vinyl group, an amino group, a hydroxyl group, a carboxylic acid group, and an epoxy group, beforehand, to a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B), for example, an organic substance (A) and a reaction are possible, to make it react to an organic substance using this substituent, and generate a covalent bond.

[0044] Between the two above-mentioned methods, since the former method tends to attain the dispersion state (nano dispersion) in a molecular level and it can be used for it simple, it is preferred. In that case, it is preferred to introduce and use a hydrolytic silyl group for an organic substance (A) in the former method. Here, a hydrolytic silyl group reacts to water, carries out silanol (Si-OH) generation, and points out what alkoxy groups, such as one or more methoxy groups, an ethoxy basis, n-propoxy group, an isopropoxy group, and n-butoxy group, chlorine, etc. combined with silicon.

[0045] As an example of what introduced the hydrolytic silyl group into the organic substance (A), Bis(triethoxy silyl)butane, bis(triethoxy silyl)hexane, Bis(triethoxy silyl)octane, bis(triethoxy silyl)nonane, Bis(triethoxy silyl)Decan, a bis(triethoxy silyl)dodecane, A bis(triethoxy silyl)

tetradodecane, the next general formula:  $R^1_{3-x}R^2_x-Si-(CH_2)_n-Si-R^1_{3-x}R^2_x$  (among a formula)  $R^1$

A hydroxy group, a methoxy group, an ethoxy basis, an isopropoxy group, n-propoxy group, n-butoxy group, an isobutoxy group, t-butoxy group, or chlorine,  $R^2$  A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, or an isopropyl group, x shows the integer of 0-2 and n shows the integer of 4-20. The compound expressed, What (the Kaneka Corp. make, trade name "EPION") the hydrolytic silyl group combined with the end piece and/or side chain of what the hydrolytic silyl group combined with the end piece of the polypropylene glycol (the Kaneka Corp. make, trade name "SAIRIRU"), and polyisobutylene, What the hydrolytic silyl group combined with the end piece and/or side chain of polyacrylate (the Kaneka Corp. make, trade name "ZEMURAKKU"), poly (ethylene-co-alkoxy vinylsilane) (made by Aldrich), etc. are marketed.

[0046] If an organic substance has a hydroxyl group and an amino group, when it will make commercial 3-triethoxy silyl propylisocyanate (Shin-etsu silicone company make, trade name "KBE9007") react, If it has halogen, a hydrolytic silyl group can be easily introduced into an organic substance by making it react to 3-triethoxy silyl propylamine etc. By performing what is called a hydrosilylation reaction using silyl hydride compounds, such as trialkoxysilane and a

dialkoxymonoalkyl silane, and the catalyst of chloroplatinic acid etc., if an organic substance has an unsaturated bond. A hydrolytic silyl group can be easily introduced into an organic substance. When an organic substance is a polymer, the organic polymer which has a hydrolytic silyl group in an end piece and/or a side chain can be easily manufactured by carrying out copolymerization of the hydrolytic silyl compound which has functional groups, such as an unsaturated bond which can polymerize, to an organic polymer monomer.

[0047]What was illustrated above has two or more hydrolytic silyl groups mainly in an organic substance. When it has two or more hydrolytic silyl groups in an organic substance, a tough film can be obtained and it is desirable, but the organic substance which contains one hydrolytic silyl group in an organic substance may be used in the range which does not lose membranous intensity. As for the organic substance containing one hydrolytic silyl group, it is desirable to have one or more hydrophilic radicals, such as a salt of weak bases, such as acid radical; hydroxyl group; ammonium salt, such as a sulfonic group and a phosphate group. If it has such a hydrophilic radical, membranous water capacity will improve and these hydrophilic groups will promote proton conduction. As for the organic substance containing one hydrolytic silyl group, although there is no restriction in the number of carbon atoms, and a molecular weight in particular, it is usually preferred to use a with a molecular weight of 1000 or less thing. When a molecular weight uses the thing exceeding 1000, membranous intensity may fall or heat resistance may fall. The content ratio in a film of the organic substance containing one hydrolytic silyl group will not be limited especially if membranous intensity and heat resistance can be satisfied, but is 80 or less % of the weight to the whole film solid content weight, and is 60 or less % of the weight preferably.

[0048]As for the content of the above-mentioned hydrolytic silyl group, it is preferred that the silicon atom weight of the hydrolytic silyl group origin in the whole organic substance including a hydrolytic silyl group is 1 % of the weight - 30 % of the weight. Less than 1 % of the weight is not enough as joint generation with the three-dimensional structure-of-cross-linkage object according [ silicon atom weight ] to a metal-oxygen bond, and for this reason, since heat resistance does not fully improve and it becomes easy to separate an organic substance and a three-dimensional structure-of-cross-linkage object, at it, it is not desirable. When it exceeds 30 % of the weight, it becomes impossible on the other hand, to demonstrate the pliability of an organic component.

[0049]When using what introduced the hydrolytic silyl group into the organic substance, in order for the hydrolytic silyl group itself introduced into the organic substance to form a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) by a hydrolysis reaction etc., Even if it does not add the precursor which generates another three-dimensional structure-of-cross-linkage object, there is no inconvenience, but the precursor which generates even in such a case another three-dimensional structure-of-cross-linkage object may be added.

[0050]Thus, if what introduced the hydrolytic silyl group into the organic substance is used, an organic substance and a three-dimensional structure-of-cross-linkage object will serve as a form united by the covalent bond, and will serve as an organic substance and what is called an organic-inorganic hybrid film that the three-dimensional structure-of-cross-linkage object by a metal-oxygen bond composite-ized with a molecular level. When it becomes such a film, a heat stabilization effect with a three-dimensional structure-of-cross-linkage object is very desirable as a proton conductive film which increases more and is used at an elevated temperature. When an organic substance constructs a bridge, even if an organic substance reaches the temperature which dissolves or changes structurally, the dissolution and a structural change cannot be caused but a stable film can be obtained also at an elevated temperature.

[0051]In this invention, the film having sufficient heat resistance and the moderate pliability in which handling and electrode production are possible can be attained by compounding the three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) which has a metal-oxygen bond which is the organic substance (A) and heat-resistant ingredient which are soft components. It says that the maximum of sufficient temperature usable in heat resistance is not less than 100 °C here, and not less than 140 °C is pointed out preferably.

[0052]2. Three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) which has metal-oxygen bond

In addition to the organic substance (A) mentioned above, the three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) and proton conductivity grant agent (C) which have a metal-oxygen bond, and water (D) are used for the proton conductive film of this invention. The three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) which has a metal-oxygen bond of this invention, By joining together strongly by the organic substance (A) and a covalent bond in a film, two big roles of it not only endowing high heat resistance with a proton conductive film, but holding the proton conductivity grant agent (C) mentioned later are borne.

[0053]Here, the three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) which has a metal-oxygen bond means the three-dimensional structure-of-cross-linkage object which the metallic oxide which consists of a metallic element and oxygen, such as silicon, titanium, and a zirconium, forms. The metallic compounds in which such a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) generally has a hydrolytic metal content group. (For example, a metal alkoxide, halogenation metal, etc.) can be easily prepared by what is called a sol gel process (sol-gel process) that performs a hydrolysis reaction and a condensation reaction to it as a precursor. The above-mentioned hydrolytic metal content group does not necessarily need to exist in a precursor, and may exist as a substituent in an organic substance (A). And when it exists in an organic substance, it is not necessary to necessarily use a precursor and an organic substance (A) with a hydrolytic metal content group can be substituted for it.

[0054]Also in the three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) which has a these metal-oxygen bond, especially a desirable thing is a three-dimensional bridging body of a silicon-oxygen bond, and this can be easily formed by using alkoxy silicate and a halogenation silyl group as a raw material, and applying a sol gel process. Since reactant control is also easy, the silicon compound which serves as a raw material in that case is not only cheap, but becomes very advantageous also from the field of a manufacturing process economically.

[0055]Although the mixing ratio in particular of an organic substance (A) and a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) is not specified, it is desirable 3:97-99:1, and that it is 10:90-97:3 more preferably at a wt. ratio. The membranous softening effect cannot be attained as an organic polymer is less than 3 % of the weight, and on the other hand, the effect of the improvement in heat-resistant by a three-dimensional structure-of-cross-linkage object being less than 1 % of the weight cannot be expected.

[0056]3. Proton conductivity grant agent (C)

In addition to the organic substance (A) and three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) which were mentioned above, a proton conductivity grant agent (C) and water (D) are used for the proton conductive film of this invention. Although the proton conductivity grant agent (C) of this invention bears the duty which raises the proton concentration in a proton conductive film, In view of proton conductivity being proportional to the concentration of the medium (water (D) is used in this invention) which transmits the concentration of a proton, and a proton, when the rise of proton concentration realizes high proton conductivity of this invention, it is indispensable.

[0057]As a proton conductivity grant agent (C), what is called an acid compound that emits a proton is used. Here, as a kind of acid compound added as a proton conductivity grant agent, phosphoric acid, sulfuric acid, sulfonic acid, carboxylic acid, boric acid, inorganic solid acid, those derivatives, etc. are mentioned. In this invention, two or more sorts of of these acid or its derivative may be used together. It is preferred to use inorganic solid acid also in these. Here, inorganic solid acid refers to inorganic oxo acid, and the poly hetero acid which has the Keggin structure of tungstophosphoric acid, molybdophosphoric acid, etc. and the Dawson structure also in it is used preferably. These inorganic solid acid has large molecular size enough, and elution of acid from a film is considerably controlled also under existence of water etc. Inorganic solid acid has ion polarity, and since it becomes possible to prevent elution of acid, in the proton conductive film used at an elevated temperature over a long period of time, it is not only held in a film by polar interaction with a metal-oxygen bond, but can be especially used for it preferably.

[0058]If acidity is large and molecular size and the size of polar interaction with a metal-oxygen bond are taken into consideration also in inorganic solid acid, tungstophosphoric acid will be used

especially preferably. In this invention, these inorganic solid acid and other acid may be used together as a proton conductivity grant agent (C), and, in addition to this, two or more organic acid and inorganic acid may be used together.

[0059]As for the addition of a proton conductivity grant agent (C), it is preferred that they are five or more weight sections to total quantity 100 weight section of an organic substance (A) and a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B). The proton concentration in a film is not enough in the addition being less than five weight sections, and good proton conductivity cannot be expected. If it is a range which a maximum in particular does not have in the addition of a proton conductivity grant agent, and does not spoil membranous physical properties on the other hand, it is desirable to carry out abundant addition as much as possible. Usually, if a proton conductivity grant agent exceeds 500 weight sections to the above (A) and total quantity 100 weight section of (B), since a film becomes soft conversely when acid of a fluid is used, it is appropriate [ when solid acid is used, a film is firmly weak, and ] to use 500 or less weight sections.

#### [0060]4. Water (D)

In addition to the organic substance (A) mentioned above, a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B), and a proton conductivity grant agent (C), water (D) is used for the proton conductive film of this invention. In this invention, water (D) bears the duty as a medium for transmitting a proton efficiently. Which mechanism may be used, although water receives a proton, and becomes  $\text{H}_3\text{O}^+$  and the mechanism in which water transmits a proton has a

mechanism which this  $\text{H}_3\text{O}^+$  molecule moves as it is, or a mechanism which a proton carries out hopping of the water molecule, and goes.

[0061]Under humidification environment when using it as a fuel cell, or when measuring, water is introduced into a film. Therefore, when the dipping to water, etc. may be performed beforehand, and water may be introduced into a film and a film is formed, even if it makes water and a steam exist, it can introduce. In order to introduce water into a proton conductive film efficiently, it is preferred to give the performance which can hold water on a film beforehand. Therefore, it is desirable to form a three-dimensional structure-of-cross-linkage object, where it made water and a steam exist at the time of a manufacturing stage, especially a sol gel reaction and water is included.

[0062]As there is much quantity of the water (D) which can be introduced into a film, it is better in respect of proton conductivity, but as for water (D), it is preferred that it is usually 1 to 60 % of the weight to the proton conductive film whole quantity. If sufficient proton conductivity is not acquired as the quantity of water is less than 1 % of the weight, but it, on the other hand, exceeds 60 % of the weight, since it will become a film which the film containing water turns into a film with very many holes, or swells including water, it is not desirable. If it uses as a fuel cell in the case of a porous film, hydrogen used as fuel will begin to leak to an oxygen pole, it will be in the so-called state of a chemical short circuit, and, as a result, electromotive force will decline substantially. On the other hand, in the case of the film which swells including water, a membranous volume change happens by swelling, an electrode is destroyed by the stress of a volume change or a film is destroyed. For this reason, as for membranous water content, it is desirable not to exceed 60 % of the weight. The content of such water can be adjusted with the process condition (for example, it is produced a film and recuperated under existence of water) at the time of forming the percentage (for example, mixing ratio of an organic substance and water retention resin) of an organic substance, the quantity of a three-dimensional structure-of-cross-linkage object, the quantity of a proton conductivity grant agent, and a film, etc.

[0063]In this invention, in water (D), in addition, in order to promote transfer of a proton more, One or more sorts of other publicly known proton transmitters, such as ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, sulfolane, 3-methyl sulfolane, dimethylsulfoxide, dimethylformamide, and N-methyl oxazolidinone, may be used together. If it is a range in which the addition of other proton transmitters does not reduce membranous intensity in that case, it will not be limited in particular, but it is usually 50 or less %

of the weight in the whole film substance. And the concomitant use with such water and other proton transmitters is effective also in the field which transmits a proton much more effectively and it not only can attain high proton conductivity, but raises the compatibility of a proton conductivity grant agent and an organic substance rather than the case of only water.

[0064]5. In the proton conductive film of other optional component this inventions. Within limits which do not spoil the purpose of this invention besides the organic substance (A) mentioned above, a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B), a proton conductivity grant agent (C), and water (D). Other optional components, such as a reinforcing agent, a surface-active agent, a dispersing agent, a reaction accelerator, stabilizer, colorant, an antioxidant, inorganic matter, or an organic bulking agent, can be added.

[0065]For example, if the case of a reinforcing agent (F) is mentioned as an example, since the proton conductive film of this invention contains the three-dimensional bridging body by a metal-oxygen bond, it has moderate intensity, but since it may become weak depending on a presentation, textiles can be used as a reinforcing agent. As textiles for such reinforcement, although the textiles and those textiles of a raw material, such as textiles of natural material systems, such as textiles of polymers raw materials, such as an acrylic, polyester, polypropylene, and a fluoro-resin, silk, cotton, and paper, and glass fiber, are mentioned. Also in this, it is preferred to use glass fiber and its textiles from compatibility with intensity or a film composition thing. An unsettled thing may be used for glass fiber, using that by which the surface treatment was carried out. Especially if the size of textiles can be uniformly distributed on a film, it will not be limited, but 100 micrometers or less of things of 20 micrometers or less are more preferably used for a path from a relation with thickness. On the other hand, fiber length in particular is not limited. As such glass fiber, the thing of various sizes is marketed from Nittobo Co., Ltd., and those textiles are marketed similarly.

[0066]When introducing these glass fibers into a film, the method of adding powdered or filar textiles can be simply used for a film formation constituent. moreover — impregnating a glass fiber fabric with a constituent in the case of a glass fiber fabric — after that — sol — the method of carrying out gel (sol-gel) hardening can be used. In the case of textiles, the method of sticking textiles on the film produced beforehand may be used. A continuous glass fiber-like crystalline, a whisker, etc. may be compounded with glass fiber as a reinforcing agent.

[0067]6. A proton conductive film and the proton conductive film of the process this invention. Use as an essential ingredient an organic substance (A), the three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) which has a metal-oxygen bond, a proton conductivity grant agent (C), and water (D), and contain optional components, such as glass fiber, if needed as mentioned above, but. The biggest feature is in the place which the organic substance (A) and the three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) have combined by the covalent bond.

[0068]as the Prior art described, although the example which mixed simply the organic substance and the three-dimensional structure-of-cross-linkage object by a metal-oxygen bond is publicly known, it is insufficient for coexistence of the pliability grant of the film by an organic substance which is the purpose of this invention, and improvement in heat resistance with a three-dimensional structure-of-cross-linkage object. That is, if the addition of the organic substance needed to be increased to some extent in simple mixing and an organic substance did not show proton conductivity to it at this time in order to give pliability with an organic substance, an organic substance cuts a proton conductivity path and proton conductivity falls victim. Also when an organic substance is what shows proton conductivity at this time, it is difficult not to accept sufficient heat-resistant improvement but to attain the heat resistance more than the conventional fluorine system film.

[0069]Since a covalent bond is formed with the proton conductive film of this invention on the other hand between an organic substance (A) and a three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B), Both ingredient will be in the very fine dispersion state (nano dispersion) in a molecular level, even if it blends enough organic substances to attain pliability, a proton conduction path is not cut, but on the other hand, by combination with the heat-resistant extremely outstanding three-dimensional structure-of-cross-linkage object. Cutting of the molecule by heat, i.e., a membranous pyrolysis etc., is controlled, and the proton conductive film

which combines pliability and heat resistance can be obtained. When an organic substance constructs a bridge as a matter of fact, even if an organic substance reaches the temperature which dissolves or changes structurally, the dissolution and a structural change cannot be caused but a stable film can be obtained also at an elevated temperature.

[0070]The proton conductive film of this invention is producible with some manufacturing methods stated to the following 1-5, for example.

- 1) An organic substance, the hydrolytic inorganic compound which forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object, and the thing made for the water of a steam or a fluid to exist in the system of reaction which prepared the system of reaction containing the mixture which mixed the proton conductivity grant agent, produced it by the publicly known means, and was subsequently produced — sol — the method of performing a gel (sol-gel) reaction.
- 2) An organic substance, the hydrolytic inorganic compound which forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object, And the system of reaction containing the mixture which mixed the proton conductivity grant agent is prepared, making alcohol of a steam or the water of a fluid and four or less-carbon atom alcohol vapor, or a fluid exist in the system of reaction which produced it by the publicly known means and was subsequently produced — sol — the method of performing a gel (sol-gel) reaction.
- 3) How to dip a film in the fluid which contains a proton conductivity grant agent after forming the film which consists of an organic substance and a three-dimensional structure-of-cross-linkage object by a metal-oxygen bond beforehand, and dope a proton conductivity grant agent.
- 4) How to form the porous inorganic bridging body, to dip in an organic substance solution, and compound with it, and also dope a proton conductivity grant agent.
- 5) How to dope [ to prepare the film which consists of organic substances beforehand, to perform a sol-gel process, after contacting and swelling the solution of the precursor which forms the three-dimensional structure-of-cross-linkage object by a metal-oxygen bond in this, and also ] a proton conductivity grant agent after that.

[0071]As mentioned above in the method of 1 or 2, an organic substance and the hydrolytic inorganic compound which forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object, When using the organic substance which did not necessarily need to add as a separate raw material, for example, had hydrolytic metal content groups, such as a hydrolytic silyl group and a metal alkoxide, in the former, the latter hydrolytic inorganic compound can also be omitted. In the method of 5, the organic substance may have the false structure of cross linkage by the structure of cross linkage or the hydrogen bond by a covalent bond, crystallization, etc. After making an organic substance construct a bridge into a sol-gel process and considering it as a film, a bridge may be made to construct by an electron beam or ultraviolet rays.

[0072]And an organic substance (A) as this invention was mentioned above, the three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) which has a metal-oxygen bond, Use a proton conductivity grant agent (C) and water (D) as an essential ingredient, and if needed. Since it aims at obtaining the proton conductive film containing optional components, such as glass fiber, it is not limited for that process to the above-mentioned manufacturing method at all, but fields, such as simplicity of operation, reliability, and a manufacturing facility, to the method of said 1 or 2 is preferred also in this.

[0073]Next, in order to give a full account further about the manufacturing method of the proton conductive film of this invention, the above mentioned method of 1 or 2 is explained along with the order of each process. First, in the 1st process, the organic substance which introduced the hydrolytic silyl group, and hydrolytic inorganic compounds, such as a metal alkoxide which functions as a precursor which forms a three-dimensional structure-of-cross-linkage object if needed, are mixed. As for a hydrolytic inorganic compound, in that case, it is preferred to add separately in the range which does not exceed 100 % of the weight to an organic substance. If it exceeds 100 % of the weight, a film will become hard and the softening effect of an organic substance will not be acquired.

[0074]As such a hydrolytic inorganic compound, for example A tetraethoxysilane, A tetramethoxy silane, tetra-isopropoxysilane, tetra-n-butoxysilane, tetra-t-butoxysilane, Or alkoxy silicate, such as monoalkyl one of these and dialkyl, Phenyltriethoxysilane, halogenation Silang,

tetraethoxytitanium, tetra-isopropoxy titanium, tetra-n-butoxytitanium, tetra-t-butoxytitanium, Or alkoxy titanate containing crosslinking reaction speed-control group substitution products, such as monoalkyl one of these, a dialkyl object, and an acetylacetone, the oligomer, alkoxy zirconate, etc. are mentioned. In the case of the hydrolytic inorganic compound which has the above-mentioned alkyl group, it may have hydrophilic radicals, such as a carboxylic acid group, a sulfonic group, a sulfate group, a phosphate group, an amino base, and a hydroxyl group, in the alkyl group. The alkyl group which has these hydrophilic radicals contributes to improvement in the moisture concentration in a film, and these hydrophilic radicals contribute it also to proton conduction.

[0075]A suitable solvent (G) may be used in the 1st process. As a solvent (G), although ether, such as alcohols, such as methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, and t-butanol, a tetrahydrofuran, and dioxane, is generally used. It is good if usable to the dissolution of an organic substance, a metal alkoxide, etc. instead of what is limited to these, and mixing.

[0076]In the 1st process, specific inductive capacity is 20 or more, and the boiling point may use together a not less than 100 \*\* compound with a solvent. Under the present circumstances, since specific inductive capacity has moderate surface activity ability and can distribute an organic substance and an inorganic compound, 20 or more compounds have it. [ preferred ] On the other hand, since the boiling point remains in a film also after heating / hardening reaction, the compound which remained is replaced by water by rinsing etc. and the not less than 100 \*\* compound can raise a film Nakamizu daily dose more, it is preferred. When what has a comparatively low molecular weight (for example, 100 or less molecular weight) is used as an organic substance, the compound which remained can achieve the duty of a plasticizer and can obtain a flexible film. As an example of a compound of having the two above-mentioned physical properties, Ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, sulfolane, 3-methyl sulfolane, dimethylsulfoxide, dimethylformamide, N-methyl oxazolidinone, etc. are mentioned.

[0077]Subsequently, in the 2nd process, a proton conductivity grant agent is added to the solution obtained at the 1st process, and a precursive solution (system of reaction containing the raw material mixture for film formation) is obtained. In order to simplify a process, the 1st process and 2nd process may be unified and these raw materials may be mixed simultaneously. After making this precursive solution into the shape of a film by publicly known methods, such as the cast and a coat, in the 3rd process, in the 4th process. The target film can be obtained by passing through what is called a sol-gel process warmed at the arbitrary temperature from a room temperature to about 300 \*\* under existence of water or a steam. In the case of warming in the 4th process, publicly known methods, such as heating in the usual oven and application-of-pressure heating by autoclave, may be used.

[0078]The water of a steam or a fluid is made to exist in said method of 1 in the system of reaction (namely, precursor filmy material) acquired at the 3rd process of the above. The catalytic reaction with this water may be performed under heating by the inside of a steam atmosphere, or underwater, after hardening the grade which is not dissolved in water. Thus, if it heats by a steam atmosphere or underwater, hydrolysis and condensation take place efficiently and it becomes a more stable film to heat, and the silanol group moreover generated by hydrolysis improves water retention, and can increase the efficiency of the proton transfer by water. Under existence of a steam atmosphere or water, since condensation and hardening in the state where water was included in the film take place, water content in a film can be enlarged more. Here, relative humidity points out for 10 to 100%, hydrolysis takes place more efficiently and it is so preferred that the steam atmosphere of especially relative humidity is close to 100%.

[0079]The hydrolytic inorganic compound which forms an organic substance and a three-dimensional structure-of-cross-linkage object in said method of 2, And alcohol of four or less-carbon atom alcohol vapor or a fluid is made to exist in the system of reaction (namely, precursor filmy material obtained at the 3rd process of the above) containing the mixture which mixed the proton conductivity grant agent simultaneously with the water of a steam or a fluid. In this case, after hardening a water-alcoholic mixed vapor atmosphere or the grade which is not dissolved in a water-alcohol solution like the method of (1), it may heat under a water-alcoholic

existence. Thus, if it heats in a water-alcoholic mixed vapor atmosphere or a water-alcoholic mixed solution, while it has been a swollen state with a moderate film, hydrolysis and condensation will take place efficiently, and it will become a film which has more stable and moderate pliability to heat. The alcohol used by the method of \*\* (2) is four or less-carbon atom alcohol, and methanol, ethanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, t-butanol, ethylene glycol, propylene glycol, glycerin, etc. are preferred. In that case, the mixture ratio of alcohol and water has a preferred ratio of alcoholic:water = 1:99 - 90:10. Here, relative steam concentration points out for 10 to 100%, moderate swelling of a film and efficient hydrolysis take place more, and it is so preferred that a water-alcoholic mixed vapor atmosphere has especially relative steam concentration close to 100%.

[0080]As a result of a sol gel reaction, the cooking temperature in the 4th process will not be limited, especially if it is the temperature which can form the three-dimensional structure of cross linkage and is a range which an organic substance does not decompose. Although thickness in particular is not specified, it is usually taken as a thickness of 10 micrometers - 1 mm.

[0081]In order to accelerate generation of a three-dimensional structure-of-cross-linkage object, acid, such as chloride, sulfuric acid, and phosphoric acid, may be beforehand added as a catalyst in the system of reaction. Since it is accelerated also by a base, the base catalyst of ammonia etc. may be used for the three-dimensional structure of cross linkage, for example, but if a base catalyst is used, its a possibility of reacting to a proton conductivity grant agent will be high, and acid will be preferably used for it.

[0082]Thus, the obtained proton conductive film is epoch-making organic inorganic composite membrane which shows the proton conductivity which was excellent in the heat resistance and endurance which do not look at an example to the former, and was moreover excellent also in the elevated temperature, and can be conveniently used as a film of a fuel cell. In order to consider it as a fuel cell using the proton conductive film of this invention, what is called a film-electrode conjugate that joined the catalyst support electrode to the film is produced. Although the manufacturing method in particular of this film-electrode conjugate is not limited, the method of carrying out heat pressing, the method of applying to a film and/or an electrode the constituent which has proton conductivity, etc. can be suitably used for it. And the proton conductive film of this invention does not remain in the electrolysis film of a polymer electrolyte fuel cell, but can be used for a chemical sensor, an ion-exchange membrane, etc.

[0083]

[Example]Hereafter, although this invention is explained based on an example, thereby, this invention is not limited at all. All of a compound, a solvent, etc. which are used by the example or a comparative example used the commercial item as it was.

[0084]The section of the measuring method (1) film Nakamizu daily dose proton conductive film was measured with the thermo gravity measuring instrument (the SEIKO electronic industry company make, TG/DTA320). The film usually caused weight loss at 90-130 \*\*, and by the film which removed water thoroughly, since this weight loss was not seen, I thought that this weight loss was based on volatilization of water. Therefore, in this example, weight % which broke a part for this weight loss by film entire weight was made into the film Nakamizu daily dose.

[0085]The appraisal method (1) heat-resistant evaluation proton conductive film was heated in 140 \*\* oven under a nitrogen atmosphere for 24 hours. The evaluation after heating carried out viewing and bending organoleptics.

O — Even if it bends, it divides and twists, and it is a flexible film.

x — It bends and comes out and a fracture, or membranous decomposition and fusion takes place easily.

[0086](2) By applying silver paste to both sides of the proton conductive film of proton conductivity evaluation this invention, and drying them, it was considered as the electrode and the electrode and the electrolyte membrane complex (MEA:Membrane Electrode Assembly) were produced. 4 terminal impedance measurement was carried out in the field with a frequency of 0.1 Hz - 2 MHz using the electrochemistry impedance measurement device (the product made by SORATORON, 1260 type), and the proton conductivity of the ion-conductive film was evaluated.

In the above-mentioned measurement, the electrode and the electrolyte complex sample were supported in the well-closed container insulated electrically, is a steam atmosphere, changed cell temperature from a room temperature to 160 °C by the temperature controller, and measured proton conductivity at each temperature. The measured value in 140 °C was shown as a central value. In 140 °C, it measured by pressurizing the inside of a measurement tub (5 atmospheres).

[0087] Polytetramethylene glycol #650 (weight average molecular weight 650: made by Wako Pure Chem) 75.0g (115.4mmol) is put into the glassware which carried out example 1 (composition of end triethoxy silyl polytetramethylene oxide) desiccation. Then, 57.1g (230.8mmol) of 3-triethoxy silyl propylisocyanates (Shin-etsu silicone company make, trade name "KBE-9007") were put in, it stirred slowly at 60 °C under a nitrogen atmosphere for 120 hours, and the following reactions were performed. When the obtained ~~\*\*\*\*\*~~ fluid was measured by  $^1\text{H}$ -NMR (DRX-300, made in Bruker), the spectrum which considers end triethoxy silyl polytetramethylene oxide and does not have inconsistency was acquired. Within NMR detection sensitivity, an impurity signal was not observed but the pure article was obtained mostly. Thus, weight [ as opposed to the whole molecule of the silicon atom of hydrolytic silyl group (triethoxy silyl group) origin in the obtained compound ] is 4.9 % of the weight.

$\text{HO} \cdot (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} + 2\text{OCNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow (\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOO} \cdot$

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  [0088] (Composition of other end hydrolytic silyl group compounds) The same reaction is further performed using polytetramethylene glycol #1000 (weight average molecular weight 1000: made by Wako Pure Chem), or polyethylene-glycol #600 (weight average molecular weight 600: made by Wako Pure Chem). The compound which has a hydrolytic silyl group in both ends was compounded.

[0089] (Production and film production of a mixture) 1.0 g of end triethoxy silyl polytetramethylene oxide was dissolved in 1.0 g of isopropanol. Apart from this solution, the solution which dissolved 1.0 g of tungstophosphoric acid (made by Wako Pure Chem) in 1.0 g of isopropanol was prepared. It slushed into a polystyrene petri dish (made by Yamamoto Seisakusho, Inc.) 9 cm in inside diameter, after mixing both and stirring violently for 1 minute. After putting in this petri dish in the container warmed at 60 °C, when the steam generated at 70 °C was introduced into that container and it heated for 12 hours, the water-white and flexible film was obtained.

[0090] In example 2 Example 1, the film was obtained like Example 1 except having used 0.5g of tungstophosphoric acid.

[0091] In example 3 Example 1, polytetramethylene glycol #250 (made by Aldrich) is used instead of polytetramethylene glycol #650. The film was formed like Example 1 except not having introduced a steam in the container at the time of heating, using tungstophosphoric acid 1.17g.

[0092] In example 4 Example 1, using tungstophosphoric acid 0.5g, 0.5g of ethylene carbonate (made by Wako Pure Chem) was added, and the film was formed like Example 1 except not having introduced a steam in the container at the time of heating.

[0093] In example 5 Example 1, using tungstophosphoric acid 0.75g, 0.5g of ethylene carbonate was added and the film was formed like Example 1 except not having introduced a steam in the container at the time of heating.

[0094] In example 6 Example 2, the film was formed like Example 2 except having added 0.5g of ethylene carbonate.

[0095] 0.67 g of end triethoxy silyl polytetramethylene oxide and 0.33 g of phenyltriethoxysilane (made by Toshiba Silicone) which were produced by making it be the same as that of example 7 Example 1 were dissolved in 1.0 g of isopropanol. Apart from this solution, the solution which dissolved the tungstophosphoric acid 0.57g and 0.28 g of propylene carbonate (made by Wako Pure Chem) in 1.0 g of isopropanol was prepared. It slushed into a polystyrene petri dish 9 cm in inside diameter, after mixing both and stirring violently for 1 minute. When this petri dish was warmed at 60 °C in oven for 12 hours, the water-white and flexible film was obtained.

[0096] In example 8 Example 1, the film was obtained like Example 1 except having introduced 90:10 mixed vapor of water and n-butanol generated at 80 °C when warming.

[0097] In example 9 Example 1, the film was obtained like Example 1 except having added 0.1g of

glass fiber by Nittobo [ Co., Ltd. ] Co., Ltd. "PF70E-001" (the fiber length axis of 70 micrometers, fiber diameter of 10 micrometers) to the film composition thing. The obtained film turned into a film with very high intensity, showing proton conductivity equivalent to Example 1. [0098]In example 10 Example 1, the film was obtained like Example 1 except having used polytetramethylene glycol #1000 (made by Wako Pure Chem) instead of polytetramethylene glycol #650. Polytetramethylene glycol #1000 was applied to this film so that it might be set to 3 micrometers in thickness by a bar coating machine, and the gas diffusion electrode (the product made by E-TEK, amount of catalyst platinum  $0.30 \text{ mg/cm}^2$ , and 20 mm in diameter) was stuck on membranous both sides. This film was included in the evaluation cell and fuel cell output performance was evaluated. In reactant gas, it both measured using hydrogen/oxygen in the cell temperature of  $100^\circ\text{C}$ , the gas pressure of 3 atmospheres, and gas mass flow  $60 \text{ mL/min}$ . Hydrogen was beforehand humidified through the water bubbler. The cell output performance was measured using the electrochemical measuring apparatus (the product made by SORATORON, 1260 type). The result was shown in drawing 1.

[0099]The product made by comparative example 1 DuPont and the trade names "Nafion117" were used as it was.

[0100]In comparative example 2 Example 7, when using polyethylene-glycol #600 (made by Wako Pure Chem) and producing a film instead of polytetraethylene glycol #650, the film was obtained like Example 7 except the propylene carbonate 0.5g and tungstophosphoric acid having been 0.5 g. The carbon atom 2 chain of an organic substance is [ this comparative example ] main.

[0101]In comparative example 3 Example 1, the film was obtained like Example 1 except tungstophosphoric acid having been 0.25 g. The obtained film was warmed at  $140^\circ\text{C}$  under dry nitrogen for 3 hours, and the moisture in a film was removed. Proton conductivity was measured without humidifying this film at the time of measurement. Weight loss was not observed to  $200^\circ\text{C}$  with a thermo gravity measuring instrument (the SEIKO electronic industry company make, TG/DTA320), but the moisture in a film of the film of this comparative example was about 0%.

[0102]The film was created like Example 1 except having used 0.5g of 1N chloride as a curing catalyst, without adding the tungstophosphoric acid which is a comparative example 4 proton-conductivity grant agent. Chloride vaporized in the atmosphere at the time of heat cure, and did not remain in the film.

[0103]Instead of example 11 (composition of end triethoxy silyl dodecanediol) polytetramethylene glycol #650, 20.2 g (100mmol) of 1,12-dodecanediol (made by Nacalai Tesque, Inc.), The notation compound was quantitatively obtained like Example 1 except having used equivalent weight of 3-triethoxy silyl propylisocyanates (49.5g;200mmol) to the hydroxyl group. Structure was checked in NMR. The obtained compound is an organic matter of olefin nature which does not have an ether bond unlike the case where polytetramethylene glycol is used. The same reaction was performed also about diol, such as octanediol and hexandiol, Deccan diol, and butanediol besides dodecanediol, and it checked that the triethoxy silylation of an end was possible. The same reaction was performed by dodecanediamine and a hexanediamine and it checked that the triethoxy silylation of an end was possible. When amine is used, it is not what the triethoxy silyl group combined via the urethane bond, and becomes what was combined with the triethoxy silyl group via urea (urea) combination.

(Production and film production of a mixture) The film was created like Example 2 except having used the end triethoxy silylation dodecanediol 1.0g obtained at the above-mentioned reaction instead of end triethoxy silyl polytetramethylene oxide. It was water-white and the hard film was obtained as compared with the thing of Example 1.

[0104]In example 12 (production and film production of a mixture) Example 2, the film was created like Example 2 except having used commercial bis(triethoxy silyl)octane (made by MAZUMAKKUSU) instead of end triethoxy silyl polytetramethylene oxide. It was water-white and the hard film was obtained as compared with the thing of Example 2. Bis(triethoxy silyl)octane does not have an ether bond and a urethane bond, but a methylene chain is an olefin of 8 between triethoxy silyl groups.

[0105]In example 13 Example 12, the film was obtained like Example 12 except the quantity of

tungstophosphoric acid having been 0.78 g. Example 12 and the almost same comparatively hard film were obtained.

[0106]In example 14 Example 12, instead of bis(triethoxy silyl)octane, bis(triethoxy silyl)hexane (made by MAZUMAKKUSU) was used, and the film was obtained like Example 12 except the quantity of tungstophosphoric acid having been 1.04 g. The comparatively hard film was obtained like Example 12.

[0107]Instead of example 15 (production and film production of mixture) tungstophosphoric acid, the film was obtained like Example 2 except having used molybdophosphoric acid (made by Wako Pure Chem). The film was yellow and transparent. The almost same flexible film as Example 2 was obtained.

[0108]In comparative example 5 Example 2, the film was obtained like Example 2 instead of end triethoxy silyl polytetramethylene oxide except having used end triethoxy silyl polyethylene oxide (average molecular weight 600). The almost same flexible film as Example 2 was obtained.

[0109]The compound 0.70g which introduced the hydrolytic silyl group into the both ends of compound [ which introduced the hydrolytic silyl group into the both ends of polytetramethylene glycol #650 obtained in example 16 Example 1 ] 0.30g, and polyethylene-glycol #600 was dissolved in 1.0 g of isopropanol. Apart from this solution, the solution which dissolved 0.25 g of tungstophosphoric acid (made by Wako Pure Chem) and the ethylene carbonate 0.25g in 1.0 g of isopropanol was prepared. After mixing both and stirring violently for 1 minute, it slushed into a polystyrene petri dish 9 cm in inside diameter, and warmed at 60 °C under saturated steam for 12 hours. The obtained film was 100 micrometers in thickness.

[0110]The compound 0.70g which introduced the hydrolytic silyl group into the both ends of compound [ which introduced the hydrolytic silyl group into the both ends of polytetramethylene glycol #1000 obtained in example 17 Example 1 ] 0.30g, and polyethylene-glycol #600. Except having dissolved in 1.0 g of isopropanol, it carried out like Example 16 and the film was produced.

[0111]The compound 0.50g which introduced the hydrolytic silyl group into the both ends of compound [ which introduced the hydrolytic silyl group into the both ends of polytetramethylene glycol #1000 obtained in example 18 Example 1 ] 0.50g, and polyethylene-glycol #600. Except having dissolved in 1.0 g of isopropanol, it carried out like Example 16 and the film was produced.

[0112]The compound 0.30g which introduced the hydrolytic silyl group into the both ends of compound [ which introduced the hydrolytic silyl group into the both ends of polytetramethylene glycol #1000 obtained in example 19 Example 1 ] 0.70g, and polyethylene-glycol #600. Except having dissolved in 1.0 g of isopropanol, it carried out like Example 16 and the film was produced.

[0113]In example 20 Example 2, the film was obtained like Example 2 except having added 0.1g of tetra(isopropoxy) titanium (made by Wako Pure Chem) as a three-dimensional structure-of-cross-linkage object precursor. The film showed the almost same description as Example 2.

[0114]as mentioned above, combination of an example and warming — conditions and a measurement result were summarized in Tables 1-3. on the other hand — combination of a comparative example, and warming — conditions and a measurement result were summarized in Table 4.

[0115]

[Table 1]

項 目	有機物 (A) と 3 次元架橋体 (B) の前駆体と の共有結合物	別添記した 3 次 元架橋体 (B) の 初型体	付与剤 (G)	プロトン 伝導物質 (B)	加熱条件	試中 水分量 (D)	140℃ 耐熱試験	140℃ プロトン伝導性
実施例 1	両末端トリエトキシシリル(6ボリ) テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンクアストリン酸 (100重量部)	-	80℃ 水蒸気 100%RH 12時間	28 重量%	○	$8.7 \times 10^{-1}$ S/cm
実施例 2	両末端トリエトキシシリル(6ボリ) テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンクアストリン酸 (50重量部)	-	80℃ 水蒸気 100%RH 12時間	30 重量%	○	$7.1 \times 10^{-1}$ S/cm
実施例 3	両末端トリエトキシシリル(6ボリ) テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンクアストリン酸 (117重量部)	-	80℃ (水蒸気なし) 12時間	13 重量%	○	$2.1 \times 10^{-1}$ S/cm
実施例 4	両末端トリエトキシシリル(6ボリ) テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンクアストリン酸 (50重量部)	炭酸エチレン (50重量部)	80℃ (水蒸気なし) 12時間	8 重量%	○	$5.8 \times 10^{-1}$ S/cm
実施例 5	両末端トリエトキシシリル(6ボリ) テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンクアストリン酸 (75重量部)	炭酸エチレン (50重量部)	80℃ (水蒸気なし) 12時間	10 重量%	○	$3.7 \times 10^{-1}$ S/cm
実施例 6	両末端トリエトキシシリル(6ボリ) テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンクアストリン酸 (50重量部)	炭酸エチレン (50重量部)	80℃ 水蒸気 100%RH 12時間	28 重量%	○	$7.1 \times 10^{-1}$ S/cm
実施例 7	両末端トリエトキシシリル(6ボリ) テトラメチレンオキシド (47重量部)	フェニルトリエト キシラン (3.3重量部)	タンクアストリン酸 (5.7重量部)	炭酸プロピレン (2.8重量部)	80℃ (水蒸気なし) 12時間	14 重量%	○	$9.7 \times 10^{-1}$ S/cm
実施例 8	両末端トリエトキシシリル(6ボリ) テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンクアストリン酸 (100重量部)	-	80℃ 水・D'リール混 合蒸気、 蒸気湿度100% 12時間	18 重量%	○	$3.2 \times 10^{-1}$ S/cm
実施例 8	両末端トリエトキシシリル(6ボリ) テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンクアストリン酸 (100重量部)	-	80℃ 水蒸気 100%RH 12時間	8 重量%	○	$1.3 \times 10^{-1}$ S/cm

[0116]

[Table 2]

項 目	有機物 (A) と 3次元架橋体 (B) の前駆体と の共有結合物	別添加した3次元 元架橋体 (B) の 前駆体	プロトン伝導性 付与剤 (C)	プロトン 伝導物質 (E)	加熱条件	試中 水分量 (D)	140℃ 耐熱試験	140℃ プロトン伝導性
実施例 10	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	—	タンダストリン酸 (100重量部)	—	60℃ 水蒸気 100%以下 12時間	41 重量%	○	$9.7 \times 10^{-1}$ S/cm
実施例 11	両末端トリエトキシシリル化 トデカンジオール (100重量部)	—	タンダストリン酸 (50重量部)	—	60℃ 水蒸気 100%以下 12時間	6 重量%	○	$1.5 \times 10^{-1}$ S/cm
実施例 12	ビス (トリエトキシシリル) オクタン (100重量部)	—	タンダストリン酸 (50重量部)	—	60℃ 水蒸気 100%以下 12時間	16 重量%	○	$3.6 \times 10^{-1}$ S/cm
実施例 13	ビス (トリエトキシシリル) オクタン (100重量部)	—	タンダストリン酸 (78重量部)	—	60℃ 水蒸気 100%以下 12時間	16 重量%	○	$1.8 \times 10^{-1}$ S/cm
実施例 14	ビス (トリエトキシシリル) ヘキサン (100重量部)	—	タンダストリン酸 (104重量部)	—	60℃ 水蒸気 100%以下 12時間	59 重量%	○	$9.8 \times 10^{-1}$ S/cm
実施例 15	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	—	モリブドリン酸 (50重量部)	—	60℃ 水蒸気 100%以下 12時間	24 重量%	○	$2.3 \times 10^{-1}$ S/cm

[0117]

[Table 3]

項 目	有機物 (A) と 3 次元素有機体 (B) の前駆体と の共有結合物	別途加えた 3 次 元素有機体 (B) の 前駆体	プロトン伝導性 付与剤 (C)	プロトン 伝導物質 (E)	加熱条件	真中 水分量 (D)	140℃ 耐熱試験	140℃ プロトン伝導性
実施例 16	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (30 重量部) 両末端トリエトキシシリル化ポリ エチレンオキシド (70 重量部)	-	タンダストリン酸 (25 重量部)	-	60℃ 水蒸気 100% 以下 12 時間	42 重量%	○	$1.0 \times 10^{-3}$ S/cm
実施例 17	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (30 重量部) 両末端トリエトキシシリル化ポリ エチレンオキシド (70 重量部)	-	タンダストリン酸 (25 重量部)	-	60℃ 水蒸気 100% 以下 12 時間	45 重量%	○	$1.2 \times 10^{-3}$ S/cm
実施例 18	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (50 重量部) 両末端トリエトキシシリル化ポリ エチレンオキシド (50 重量部)	-	タンダストリン酸 (25 重量部)	-	60℃ 水蒸気 100% 以下 12 時間	38 重量%	○	$1.2 \times 10^{-3}$ S/cm
実施例 19	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (70 重量部) 両末端トリエトキシシリル化ポリ エチレンオキシド (30 重量部)	-	タンダストリン酸 (25 重量部)	-	60℃ 水蒸気 100% 以下 12 時間	32 重量%	○	$1.0 \times 10^{-3}$ S/cm
実施例 20	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100 重量部)	テトラ (イソプロ ポキシ) チタン (10 重量部)	タンダストリン酸 (50 重量部)	-	60℃ 水蒸気 100% 以下 12 時間	28 重量%	○	$3.3 \times 10^{-3}$ S/cm

[0118]

[Table 4]

項 目	有機物 (A) と 3次元架橋体 (B) の前駆体と の共有結合物	別途加えた3次元架橋体 (B) の 前駆体	プロトン伝導性 付与剤 (C)	プロトン 伝導物質 (B)	加熱条件	膜中 水分量 (D)	140℃ 耐熱試験	140℃ プロトン伝導性
比較例 1	NaClO <sub>4</sub> 1.7 (DuPont社製)							
比較例 2	両末端トリエトキシシリル化ポリ エチレンオキシド (67重量部)	フェニルトリエト キシラン (33重量部)	タングストリン酸 (50重量部)	炭素プロピレン (50重量部)	60℃ (水蒸気無し) 12時間	40 重量%	×	膜室質、破断の ため、測定不能
比較例 3	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	—	タングストリン酸 (25重量部)	—	60℃ 水蒸気 100%以下 12時間	0 重量% (乾燥機 処理後)	○	8.8×10 <sup>-4</sup> S/cm
比較例 4	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	—	— (酸化触媒として 塩酸添加)	—	60℃ 水蒸気 100%以下 12時間	37 重量%	○	測定限界以下
比較例 5	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	—	タングストリン酸 (50重量部)	—	60℃ 水蒸気 100%以下 12時間	62 重量%	×	膜溶解のため、 測定不能

[0119] The three-dimensional structure-of-cross-linkage object (B) which has an organic substance (A) and metal-oxygen bond so that more clearly than the result of Table 1-4, A proton conductivity grant agent (C) and water (D) were contained, and each proton conductive film (examples 1-20) of this invention which (B) combined with (A) by the covalent bond was excellent in heat resistance, and 140 \*\* showed high proton conductivity. On the other hand, in the fluorine system film (comparative example 1) used as a conventional typical electrolyte

membrane. When deterioration of a film was seen and the requirements for this invention were not satisfied by the ingredient of above-mentioned (A) – (D) (comparative examples 2–5), in each, there is a problem in membranous proton conductivity, heat resistance, a mechanical characteristic, etc., and it was clearly inferior in respect of the practicality as an electrolyte membrane. When the water retention resin which has less than four connected carbon atoms in a main chain was added to an organic substance (examples 16–19), heat resistance not only improves, but the quantity of the water in a film increased and it was able to acquire higher conductivity. When the steam was added during the hardening reaction, in the manufacturing process, it led not only to the increase in efficiency of a sol gel reaction but to the improvement in film Nakamizu part concentration and by extension, conductive improvement, so that it might turn out that Example 1 is compared with Example 3. In Example 10, the power generation which used the proton conductive film of this invention has also been checked further again.

[0120]

[Effect of the Invention]By forming the film which the organic substance and the inorganic bridging body combined, the good proton conductive film was able to be obtained also in the elevated temperature by realizing sufficient heat resistance and making a proton conductivity grant agent and water exist in a film. The operating temperature of the polymers solid oxide fuel cell which attracts attention in recent years can be raised to not less than 100 \*\* by this, and, as a result, improvement in generation efficiency and reduction of the CO non-poison of a catalyst can be attained. The deployment to the cogeneration system by a waste heat management is also considered, and the improvement in operating temperature is connected to improvement in dramatic energy efficiency.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-307545  
(P2001-307545A)

(43) 公開日 平成13年11月2日 (2001. 11. 2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-41-1 <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/24	C F H	C 0 8 J 3/24	C F H Z 4 F 0 7 1
	5/18 C E Z	5/18	C E Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/32		C 0 8 K 3/32	5 G 3 0 1
7/14		7/14	5 H 0 2 6
審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 19 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-249319(P2000-249319)

(22) 出願日 平成12年8月21日 (2000. 8. 21)

(31) 優先権主張番号 特願平11-264066

(32) 優先日 平成11年9月17日 (1999. 9. 17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-38727(P2000-38727)

(32) 優先日 平成12年2月16日 (2000. 2. 16)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 301000011

経済産業省産業技術総合研究所長  
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 100106596

弁理士 河備 健二

(71) 出願人 598134215

本間 裕  
茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技  
術院電子技術総合研究所内

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性及び耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池の提供。

【解決手段】 有機物質(A)、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)、プロトン伝導性付与剤(C)、及び水(D)を含有するプロトン伝導性膜であって、(i)有機物質(A)は、56~30000の数平均分子量を有し、かつ主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもち、さらに、(ii)有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)とは、共有結合により結合していることを特徴とするプロトン伝導性膜により提供。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機物質（A）、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体（B）、プロトン伝導性付与剤（C）、及び水（D）を含有するプロトン伝導性膜であって、（i）有機物質（A）は、56～30000の数平均分子量を有し、かつ主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもち、さらに、（ii）有機物質（A）と3次元架橋構造体（B）とは、共有結合により結合していることを特徴とするプロトン伝導性膜。

【請求項2】 有機物質（A）は、ポリエーテル類であることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項3】 有機物質（A）は、ポリテトラメチレンオキシドであることを特徴とする請求項2に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項4】 有機物質（A）は、ポリメチレン類であることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項5】 有機物質（A）は、オクタメチレンであることを特徴とする請求項4に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項6】 有機物質（A）は、さらに、主鎖に4個未満の連結した炭素原子をもつ保水性樹脂（E）を含有することを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項7】 保水性樹脂（E）は、ポリエチレンオキシドであることを特徴とする請求項6に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項8】 有機物質（A）は、ポリテトラメチレンオキシドとポリエチレンオキシドとの混合物であることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項9】 3次元架橋構造体（B）は、ケイ素-酸素結合により形成されていることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項10】 プロトン伝導性付与剤（C）は、無機固体酸であることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項11】 無機固体酸は、タンゲストリン酸であることを特徴とする請求項10に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項12】 プロトン伝導性付与剤（C）は、有機物質（A）および3次元架橋構造体（B）の合計量100重量部に対して5～500重量部含むことを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項13】 水（D）は、プロトン伝導性膜全量に対して1～60重量%含むことを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項14】 さらに、補強剤（F）を含有することを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項15】 補強剤（F）は、ガラス繊維であるこ

とを特徴とする請求項14に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項16】 有機物質（A）、3次元架橋構造体（B）を形成する加水分解性無機化合物、及びプロトン伝導性付与剤（C）を混合した混合物を含む反応系を調製し、それを製膜する工程と、該製膜された反応系中に、水蒸気又は液体の水（D）を存在させることによりゾルゲル反応を行い、膜中に金属-酸素結合による3次元架橋構造体（B）を形成させる工程とを含む、ことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項17】 有機物質（A）、3次元架橋構造体（B）を形成する加水分解性無機化合物、及びプロトン伝導性付与剤（C）を混合した混合物を含む反応系を調製し、それを製膜する工程と、該製膜された反応系中に、水蒸気又は液体の水（D）及び炭素原子4以下のアルコール蒸気又は液体のアルコールを存在させることによりゾルゲル反応を行い、膜中に金属-酸素結合による3次元架橋構造体（B）を形成させる工程とを含む、ことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項18】 有機物質（A）と3次元架橋構造体（B）を形成する加水分解性無機化合物とを有機溶媒（G）中で混合することを特徴とする請求項16又は17に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項19】 有機溶媒（G）に、さらに、比誘電率が20以上で、かつ沸点が100℃以上の化合物（H）を加えることを特徴とする請求項18に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項20】 比誘電率が20以上で、かつ沸点が100℃以上の化合物（H）は、炭酸エチレン、炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレンから選ばれることを特徴とする請求項19に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項21】 請求項1～15のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜を用いてなることを特徴とする燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池に関するものであり、さらに詳しくは、耐熱性や耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、燃料電池は、発電効率が高かつ環境性に優れているため、社会的に大きな課題となっている環境問題やエネルギー問題の解決に貢献できる次世代の発電装置として注目されている。燃料電池は、一般に電解質の種類によりいくつかのタイプに分類されるが、この中でも固体高分子型燃料電池（PEFC）は、他のいずれのタイプに比べても小型かつ高出力であり、小規模オンサイト型、移動体（車載）用、携帯用等の燃

料電池として次世代の主力とされている。

【0003】このように、固体高分子型燃料電池は、原理的には優れた長所を有しているものの、現在までのところ、残念なことながら、電解質膜として必要な要求性能である耐熱性、耐久性、プロトン伝導性等を全て満たした実用的な電解質膜材料が存在しないため、未だ実用段階に至っておらず、試作あるいはテスト段階にある現状の固体高分子型燃料電池では、パーフルオロアルキレンを主骨格とし、一部にパーフルオロビニルエーテル側鎖の末端にスルホン酸基、カルボン酸基等のイオン交換基を有するフッ素系膜が主にその電解質膜として用いられている。このようなフッ素系膜としては、例えば、Nafion R膜（Du Pont社、米国特許第4,330,654号）、Dow膜（Dow Chemical社、特開平4-366137号）、Aciplex R膜（旭化成工業（株）社、特開平6-342665号）、Flemion R膜（旭硝子（株）社）等が知られている。

【0004】これらフッ素系膜を電解質膜に用いた現状の固体高分子型燃料電池では、フッ素系膜自体が130℃近辺にガラス転移温度（Tg）を有し、それよりも高い温度領域にすると、プロトン伝導に寄与しているイオンチャネル構造が破壊されてしまうため、通常は、室温から80℃程度の比較的低い温度領域で運転が行われている。燃料電池にとっては、低い温度領域での運転は好ましくなく、運転温度が低いと、発電効率が低くなるばかりでなく、触媒の一酸化炭素による被毒が顕著に起る等という致命的な問題が生じる。

【0005】燃料電池の分野では、こうした低い温度領域での運転に伴う問題点を避けるため、より高い温度領域で運転することが常に追い求められており、より高い温度領域での運転は、次に述べるような作用効果を進行する。例えば、運転温度が100℃以上になると、発電効率は向上するばかりでなく、廃熱利用も可能となり、効率的にエネルギーを活用できる。さらに、運転温度を140℃まで上昇させることができれば、効率の向上や廃熱利用だけでなく、触媒材料選択の幅が広がり、安価な燃料電池を実現することができる。

【0006】固体高分子型燃料電池の運転温度を上昇させるために、これまで、以下に述べるように、種々の電解質膜材料（すなわち、プロトン伝導性材料）が提案されている。代表的なものとしては、従来のフッ素系膜の代わりとなる耐熱性の芳香族系高分子材料があり、例えば、ポリベンズイミダゾール（特開平9-110982号）、ポリエーテルスルホン（特開平10-21943号、特開平10-45913号）、ポリエーテルエーテルケトン（特開平9-87510号）等が挙げられるが、これらの芳香族系高分子材料は、いずれも極めて剛直な高分子化合物であるため、膜-電極接合体形成の際、破損等の可能性が高いという問題がある。その上、

これらの芳香族系高分子材料は、電解質膜に必要なプロトン伝導性を付与するために、スルホン酸基、リン酸基等の酸性基で修飾され、その結果、水可溶性又は水膨潤性となっているが、水可溶性の場合には燃料電池のような水が生成する系には適用できないという問題があり、また水膨潤性の場合にも膨潤による応力で電極を破損したり、膨潤による膜の強度低下で膜破損が起こる可能性があるという問題がある。

【0007】一方、プロトン伝導性材料としては、次のような無機材料も提案されている。例えば、南らは、加水分解性シリル化合物中に種々の酸を添加することにより、プロトン伝導性の無機材料を得ている（Solid State Ionics 74（1994）、第105頁）が、これらの無機材料は、高温でも安定的にプロトン伝導性を示すが、薄膜とした場合には割れやすく、取り扱いや電極作製が困難であるという問題がある。こうした問題を克服するために、例えばプロトン伝導性の無機材料を粉砕してエラストマーと混合する方法（特開平8-249923号）、スルホン基含有高分子と混合する方法（特開平10-69817号）等が試みられているが、これらの方法は、いずれもバインダーの高分子物質が無機架橋体との結合等を持っておらず、しかも基本的な熱物性は高分子物質単独と大きな差がないため、高温領域では高分子物質の構造変化が起こり、安定的なプロトン伝導性を示さないという問題が生じる。

【0008】以上のように、従来の固体高分子型燃料電池における問題点を改善するために、種々の電解質膜材料についての研究開発が行われてきたにもかかわらず、これまでのところ、高温（例えば100℃以上）で十分な耐久性を有し、しかも機械的性能等を満足したプロトン伝導性膜は未だ存在しないのが現状であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の固体高分子型燃料電池における問題点を解決するために、耐熱性や耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜およびその製造方法を提供すること、さらには該プロトン伝導性膜を用いてなる燃料電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み、種々の電解質膜材料について鋭意研究を重ねたところ、膜を構成する必須成分として、特定の有機物質、特定の金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体、プロトン伝導性付与剤、及び特定のプロトン伝達物質の組合せを選定することにより、上記の有機物質と3次元架橋構造体との間に共有結合が形成されて、両者の成分が極めて細かな分子レベルでの分散状態（ナノ分散）となり、その結果、従来に例を見ない耐熱性や耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示す画期的な有機無機複合膜が得られることを見出した。そして、

本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0011】すなわち、本発明の第1の発明によれば、有機物質(A)、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)、プロトン伝導性付与剤(C)、及び水

(D)を含有するプロトン伝導性膜であって、(i)有機物質(A)は、56~30000の数平均分子量を有し、かつ主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもち、さらに、(ii)有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)とは、共有結合により結合していることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0012】また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、有機物質(A)は、ポリエーテル類であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0013】さらにまた、本発明の第3の発明によれば、第2の発明において、有機物質(A)は、ポリテトラメチレンオキシドであることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0014】また、本発明の第4の発明によれば、第1の発明において、有機物質(A)は、ポリメチレン類であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0015】さらにまた、本発明の第5の発明によれば、第4の発明において、有機物質(A)は、オクタメチレンであることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0016】また、本発明の第6の発明によれば、第1の発明において、有機物質(A)は、さらに、主鎖に4個未満の連結した炭素原子をもつ保水性樹脂(E)を含有することを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0017】さらにまた、本発明の第7の発明によれば、第6の発明において、保水性樹脂(E)は、ポリエチレンオキシドであることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0018】また、本発明の第8の発明によれば、第1の発明において、有機物質(A)は、ポリテトラメチレンオキシドとポリエチレンオキシドとの混合物であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0019】さらにまた、本発明の第9の発明によれば、第1の発明において、3次元架橋構造体(B)は、ケイ素-酸素結合により形成されていることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0020】また、本発明の第10の発明によれば、第1の発明において、プロトン伝導性付与剤(C)は、無機固体酸であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0021】さらにまた、本発明の第11の発明によれば、第10の発明において、無機固体酸は、タンゲストリン酸であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0022】また、本発明の第12の発明によれば、第1の発明において、プロトン伝導性付与剤(C)は、有機物質(A)および3次元架橋構造体(B)の合計量100重量部に対して5~500重量部を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0023】さらにまた、本発明の第13の発明によれば、第1の発明において、水(D)は、プロトン伝導性膜全量に対して1~60重量%含むことを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0024】また、本発明の第14の発明によれば、第1の発明において、さらに、増強剤(F)を含有することを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0025】さらにまた、本発明の第15の発明によれば、第14の発明において、増強剤(F)は、ガラス繊維であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0026】一方、本発明の第16の発明によれば、有機物質(A)、3次元架橋構造体(B)を形成する加水分解性無機化合物、及びプロトン伝導性付与剤(C)を混合した混合物を含む反応系を調製し、それを製膜する工程と、該製膜された反応系中に、水蒸気又は液体の水(D)を存在させることによりゾルゲル反応を行い、膜中に金属-酸素結合による3次元架橋構造体(B)を形成させる工程とを含む、ことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0027】また、本発明の第17の発明によれば、有機物質(A)、3次元架橋構造体(B)を形成する加水分解性無機化合物、及びプロトン伝導性付与剤(C)を混合した混合物を含む反応系を調製し、それを製膜する工程と、該製膜された反応系中に、水蒸気又は液体の水(D)及び炭素原子4以下のアルコール蒸気又は液体のアルコールを存在させることによりゾルゲル反応を行い、膜中に金属-酸素結合による3次元架橋構造体(B)を形成させる工程とを含む、ことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0028】さらにまた、本発明の第18の発明によれば、第16又は17の発明において、有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)を形成する加水分解性無機化合物とを有機溶媒(G)中で混合することを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0029】また、本発明の第19の発明によれば、第18の発明において、有機溶媒(G)に、さらに、比誘電率が20以上で、かつ沸点が100℃以上の化合物(H)を加えることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0030】さらにまた、本発明の第20の発明によれば、第19の発明において、比誘電率が20以上で、かつ沸点が100℃以上の化合物(H)は、炭酸エチレン、炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレンから選ばれることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供され

る。

【0031】一方、また、本発明の第21の発明によれば、第1乃至第15のいずれかの発明により得られるプロトン伝導性膜を用いてなることを特徴とする燃料電池が提供される。

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

#### 【0032】1. 有機物質(A)

本発明のプロトン伝導性膜は、有機物質(A)、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)、プロトン伝導性付与剤(C)及び水(D)を含有することを特徴とする。本発明の有機物質(A)は、プロトン伝導性膜に適度な柔軟性を与え、かつ取り扱いや電極作製を容易にする目的で使用されるが、56~30000の数平均分子量を有し、かつ主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもつという2つの要件を充足することが重要である。

【0033】有機物質(A)は、上記2つの要件を満たさえすれば、特に制限されないが、一緒に使用されるプロトン伝導性付与剤(C)が酸成分であることから、酸により構造が分解されないものが好ましく用いられる。

【0034】主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもつという要件を満たさない有機物質は、柔軟性を有する膜を形成することができないので望ましくない。連結した炭素原子が4個未満であっても、途中で酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を含む場合には、柔軟性は得られるものの、炭素原子の1~3連鎖内で極性の交代が起こり、その結果、膜中のプロトンと水による加水分解を極めて受けやすくなるので望ましくない。一方、たとえ酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を含む有機物質であっても、4連鎖以上の炭素原子を有するものであれば、このような極性の交代が大きく改善されるため、本発明の有機物質として用いることができる。

【0035】さらに、有機物質(A)は、主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもつものであれば、直鎖であっても分岐等があってもよく、また、途中で酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を含んでいてもよく、さらに、いかなる構造を有するものであってもよい。4連鎖の炭素原子を有する最も簡単な構造の有機物質は、ブチレンであるが、その分子量は56である。炭素原子の連鎖数には、特に上限はないが、有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)との結合による耐熱性効果を期待するためには、有機物質の数平均分子量は、3000以下であることが望ましい。

【0036】ここで、本発明の有機物質(A)に該当する化合物を例示すると、例えば、ポリテトラメチレンオキシド、ポリヘキサメチレンオキシド等のポリエーテル類；ポリアクリル酸やポリメタアクリル酸(以下、これら2つを纏めて、ポリ(メタ)アクリル酸と略称する。)、ポリ(メタ)アクリル酸n-プロピル、ポリ

(メタ)アクリル酸イソプロピル、ポリ(メタ)アクリル酸n-ブチル、ポリ(メタ)アクリル酸イソブチル、ポリ(メタ)アクリル酸sec-ブチル、ポリ(メタ)アクリル酸tert-ブチル、ポリ(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、ポリ(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、ポリ(メタ)アクリル酸n-オクチル、ポリ(メタ)アクリル酸イソオクチル、ポリ(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、ポリ(メタ)アクリル酸デシル、ポリ(メタ)アクリル酸ラウリル、ポリ(メタ)アクリル酸イソノニル、ポリ(メタ)アクリル酸イソボニル、ポリ(メタ)アクリル酸ベンジル、ポリ(メタ)アクリル酸ステアリル等のポリ(メタ)アクリル酸類；ポリアクリルアミド、ポリN-アルキルアクリルアミド、ポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアクリルアミド類；ポリ酢酸ビニル、ポリ蟻酸ビニル、ポリプロピオン酸ビニル、ポリ酪酸ビニル、ポリn-カブロン酸ビニル、ポリイソカブロン酸ビニル、ポリオクタン酸ビニル、ポリラウリン酸ビニル、ポリパルミチン酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリトリメチル酢酸ビニル、ポリクロロ酢酸ビニル、ポリトリクロロ酢酸ビニル、ポリトリフルオロ酢酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリビバル酸ビニル等のビニルエステル類；ポリビニルアルコール；ポリビニルブチラール等のアセタール樹脂；テトラメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、デカメチレン、ドデカメチレン、テトラデカメチレン等のポリメチレン類、さらに長鎖のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン等のポリオレフィン類；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂等が挙げられるが、本発明では、これらに限定されるものではない。また、本発明では、これらの共重合体等を使用してもよく、さらに、これら有機重合体を2種類以上混合して使用することもできる。これら有機物質の中でも、酸及び熱に対する安定性の面から、ポリエーテル類、ポリオレフィン類、フッ素樹脂等が好適に用いられるが、柔軟性の付与、3次元架橋構造体やプロトン伝導性付与剤との相溶性を勘案すると、特にポリテトラメチレンオキシド、ポリヘキサメチレンオキシド等のポリエーテル類を用いることがより好ましい。ポリエーテル類は、適度な柔軟性を有し、また、エーテル結合の極性により、3次元架橋構造体やプロトン伝導性付与剤との相溶性が良好で、より多くのプロトン伝導性付与剤の添加が可能となるので高プロトン伝導性を達成するためには非常に有利となる。

【0037】さらに、上記した特性のほかに耐熱性を勘案すると、ポリテトラメチレンオキシドを用いることが特に好ましい。ポリテトラメチレンオキシドは、分子量の制御されたものが市販で容易にかつ安価に入手可能である。本発明のプロトン伝導性膜に使用すると、充分な柔軟性が発現でき、また、160℃まで着色や切断が起こらず耐熱性に優れ、好ましく用いることができる。ポ

リテトラメチレンオキシドの分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量が200以上、2000以下のものが好ましく用いられる。

【0038】また、耐熱性、耐酸性を勘案すると、エーテル結合を持たないポリメチレン鎖、いわゆるオレフィン鎖も好適に用いることができる。この例としては、テトラメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、デカメチレン、ドデカメチレン、テトラデカメチレン、さらに長鎖のポリエチレン類、分岐のあるイソブチレン、イソブレン類などが挙げられ、これらの混合物を用いてもよい。これらのうち、メチレン鎖が4～20のものは、特に高い伝導性を示し、好適に用いることができる。

【0039】また、これら有機物質には、イオン伝導媒体や無機架橋体との相溶性の面から、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基等の極性基を導入してもよい。特に、ポリオレフィン類やフッ素樹脂の場合は、こうした極性基を共重合等の手法により導入することが望ましい。

【0040】さらに、有機物質(A)には、上記した有機重合体のほかに、耐熱性を失わない範囲でポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の炭素原子4連鎖以下の保水性樹脂(E)を加えてもよい。ここで、保水性樹脂とは、水を5重量%以上含むことのできる樹脂を意味し、その分子量には特に制限がないものの、水に溶解可能であるものが特に好ましい。このような保水性樹脂(E)は、プロトン伝達物質である水(D)を保持する役割を担うことができ、特に低温からの安定したプロトン伝達性発現に寄与する。

【0041】保水性樹脂の含有比率は、保水性樹脂の熱安定性、耐酸性等により異なるが、有機物質(A)100重量部中における保水性樹脂の含有量は、通常、5～95重量部、好ましくは10～80重量部である。その含有量が5重量部未満であると、保水性効果期待できず、一方、80重量部を超えると、膜の耐熱性が悪化する。

【0042】なお、有機物質(A)の好ましい態様の1つとして、ポリテトラメチレンオキシドとポリエチレングリコールとの組合せが挙げられるが、その際、ポリテトラメチレンオキシドの分子量は、重量平均分子量が約200～2000、一方、ポリエチレングリコールの分子量は、重量平均分子量が約100～1000であることが好ましく、ポリエチレングリコールの含有比率は、膜の耐熱性を失わない範囲で適宜決められる。

【0043】また、後でも述べるが、本発明においては、有機物質(A)と金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)とは、膜の中で共有結合によって結合されることが必要であり、このような共有結合を得る方法としては、次の2つの方法が例示できる。

1) 有機物質(A)に対してあらかじめ3次元架橋構造体(B)と結合可能な、例えば加水分解性シリル基や金

属アルコキシド等の置換基を導入し、この置換基を用いて共有結合を達成する方法。

2) 3次元架橋構造体(B)に対してあらかじめ有機物質(A)と反応可能な例えばイソシアネート基、ビニル基、アミノ基、水酸基、カルボン酸基、エポキシ基等の置換基を導入し、この置換基を用いて有機物質と反応させ、共有結合を生成する方法。

【0044】上記2つの方法のうち、前者の方法は、より分子レベルでの分散状態(ナノ分散)を達成しやすく、かつ、簡便に用いることができるので、好適である。その際、前者の方法では、有機物質(A)に加水分解性シリル基を導入して用いることが好ましい。ここで、加水分解性シリル基とは、水と反応してシラノール(Si-OH)生成するものであって、例えば、ケイ素に1以上のメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基等のアルコキシ基、塩素等が結合したものを指す。

【0045】有機物質(A)に加水分解性シリル基を導入したものの具体例としては、ビス(トリエトキシシリル)ブタン、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリエトキシシリル)オクタン、ビス(トリエトキシシリル)ノナン、ビス(トリエトキシシリル)デカン、ビス(トリエトキシシリル)ドデカン、ビス(トリエトキシシリル)テトラドデカン、次の一般式：
$$s-xR^1-x-Si-(CH_2)_n-Si-R^1-s-xR^2$$
(式中、 $R^1$ はヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、t-ブトキシ基または塩素、 $R^2$ はメチル基、エチル基、n-プロピル基またはイソプロピル基、xは0～2の整数、nは4～20の整数を示す。)で表される化合物、ポリプロピレングリコールの末端部に加水分解性シリル基が結合したもの(縫瀬化学工業社製、商品名「サイル」)、ポリイソブチレンの末端部及び/又は側鎖に加水分解性シリル基が結合したもの(縫瀬化学工業社製、商品名「EPION」)、ポリアクリレート末端部及び/又は側鎖に加水分解性シリル基が結合したもの(縫瀬化学工業社製、商品名「ゼムラック」)、ポリ(エチレン-co-アルコキシビニルシラン)(Aldrich社製)等が市販されている。

【0046】また、有機物質が、水酸基、アミノ基を有するものであれば、市販の3-トリエトキシシリルプロピルイソシアネート(信越シリコン社製、商品名「KB9007」)を反応させることにより、また、ハロゲン基を有するものであれば、3-トリエトキシシリルプロピルアミン等と反応させることにより、容易に有機物質に加水分解性シリル基を導入することができる。さらに、有機物質が不飽和結合を有するものであれば、トリアルコキシシラン、ジアルコキシモノアルキルシラン等のシリルヒドリド化合物と、塩化白金酸等の触媒を用い

て、いわゆるヒドロシリル化反応を行うことにより、容易に有機物質に加水分解性シリル基を導入することができる。また、有機物質が重合体である場合には、重合可能な不飽和結合等の官能基を有する加水分解性シリル化合物を有機重合体モノマーと共重合することによって末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有する有機重合体を容易に製造することができる。

【0047】上記に例示したものは、主として有機物質中に2個以上の加水分解性シリル基を有するものである。有機物質中に2個以上の加水分解性シリル基を有する場合には、強靱な膜を得ることができ、好ましいが、膜の強度を失わない範囲で、有機物質中に加水分解性シリル基を1個含む有機物質を用いてもよい。加水分解性シリル基を1個含む有機物質は、スルホン酸基、リン酸基等の酸基；水酸基；アンモニウム塩等の弱塩基の塩等の親水性基を1個以上有していることが望ましい。このような親水性基を有していると、膜の保水率が向上し、また、これら親水基がプロトン伝導を促進する。加水分解性シリル基を1個含む有機物質は、炭素原子数、分子重等には特に制限がないが、通常、分子重1000以下のものを用いることが好ましい。分子重が1000を超えるものを用いた場合には、膜の強度が低下したり、耐熱性が低下したりする可能性がある。加水分解性シリル基を1個含む有機物質の膜中含有比率は、膜の強度、耐熱性を満足できるものであれば特に限定されないが、膜固形分重量全体に対して80重量%以下であり、好ましくは、60重量%以下である。

【0048】上記加水分解性シリル基の含有量は、加水分解性シリル基を含めた有機物質全体の中の加水分解性シリル基由来のケイ素原子重量が1重量%～30重量%であることが好ましい。ケイ素原子重量が1重量%未満では、金属-酸素結合による3次元架橋構造体との結合生成が充分ではなく、このため、耐熱性が充分に向上せず、また、有機物質と3次元架橋構造体が分離しやすくなるため好ましくない。一方、30重量%を超えると、有機成分の柔軟性が発揮できなくなる。

【0049】有機物質に加水分解性シリル基を導入したものを用いる場合は、有機物質に導入した加水分解性シリル基自体が加水分解反応等により3次元架橋構造体(B)を形成するため、別の3次元架橋構造体を生成するブリカーサーを加えなくてもさしつかえがないが、その場合でも、さらに、別の3次元架橋構造体を生成するブリカーサーを加えてもよい。

【0050】このように、有機物質に加水分解性シリル基を導入したものを用いると、有機物質と3次元架橋構造体とは、共有結合で結合した形となり、分子レベルで有機物質と金属-酸素結合による3次元架橋構造体が複合化した、いわゆる有機無機ハイブリッド膜となる。このような膜になると、3次元架橋構造体による熱安定化効果がより高まり、高温で用いるプロトン伝導性膜とし

ては極めて望ましい。また、有機物質が架橋することにより、有機物質が溶解したり構造変化したりする温度に達しても、溶解、構造変化を起こさず、高温でも安定な膜を得ることができる。

【0051】本発明においては、柔軟成分である有機物質(A)と耐熱成分である金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)を複合することにより、充分な耐熱性と取り扱いや電極作製が可能な適度な柔軟性を併せ持つ膜が達成できる。なお、ここで充分な耐熱性とは、使用可能な温度の上限が100℃以上であることを言い、好ましくは140℃以上を指す。

【0052】2. 金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)

本発明のプロトン伝導性膜には、前述した有機物質(A)に加えて、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)、プロトン伝導性付与剤(C)及び水(D)が用いられる。本発明の金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)は、膜の中で有機物質(A)と共有結合によって強く結合することにより、プロトン伝導性膜に高い耐熱性を賦与するだけでなく、後述するプロトン伝導性付与剤(C)を保持するという2つの大きな役割を担うものである。

【0053】ここで、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)とは、ケイ素、チタン、ジルコニウム等の金属元素と酸素とからなる金属酸化物が形成する3次元架橋構造体を意味する。こうした3次元架橋構造体(B)は、一般に、加水分解性金属含有基を有する金属化合物(例えば、金属アルコキシド、ハロゲン化金属等)をブリカーサーとしてそれに加水分解反応および縮合反応を行う、いわゆるゾルゲル法(sol-gel process)により容易に調製できる。なお、上記の加水分解性金属含有基は、必ずしもブリカーサー中に存在する必要がなく、有機物質(A)中に置換基として存在していてもよい。そして、有機物質中に存在する場合には、ブリカーサーは、必ずしも使用する必要がなく、加水分解性金属含有基をもつ有機物質(A)で代替することができる。

【0054】これら金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)の中でも、特に好ましいものは、ケイ素-酸素結合の3次元架橋体であり、これは、アルコキシシリケート類やハロゲン化シリル基を原料とし、ゾルゲル法を適用することにより容易に形成することができる。その際、原料となるケイ素化合物は、安価であるばかりでなく、反応性の制御も容易であるため、経済的にも製造プロセスの面からも非常に有利となる。

【0055】有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)との混合比率は、特に規定されないが、重量比率で3:97～99:1、より好ましくは10:90～97:3であることが望ましい。有機重合体が3重量%未満であると、膜の柔軟化効果は達成できず、一方、3次元架橋

構造体が1重量%未満であると、耐熱性向上の効果は見込めない。

【0056】3. プロトン伝導性付与剤(C)  
本発明のプロトン伝導性膜には、前述した有機物質(A)及び3次元架橋構造体(B)に加えて、プロトン伝導性付与剤(C)及び水(D)が用いられる。本発明のプロトン伝導性付与剤(C)は、プロトン伝導性膜中のプロトン濃度を上昇させる役目を担うものであるが、プロトン伝導性がプロトンの濃度とプロトンを伝達する媒体(本発明では水(D)を用いる)の濃度に比例することからみて、プロトン濃度の上昇は、本発明の高プロトン伝導性を実現する上で必須である。

【0057】プロトン伝導性付与剤(C)としては、プロトンを放出するいわゆる酸化合物が用いられる。ここで、プロトン伝導性付与剤として加える酸化合物の種類としては、リン酸、硫酸、スルホン酸、カルボン酸、ホウ酸、無機固体酸、及びそれらの誘導体等が挙げられる。本発明においては、これらの酸又はその誘導体を2種以上併用してもよい。これらの中でも無機固体酸を用いることが好ましい。ここで、無機固体酸とは、無機オキソ酸を指し、その中でもタングストリン酸、モリブドリン酸等のケギン構造、ドーソン構造を有するポリヘテロ酸が好ましく用いられる。これらの無機固体酸は、分子サイズが十分に大きく、水等の存在下でも膜からの酸の溶出がかなり抑制される。さらに、無機固体酸は、イオン極性を持ち、金属-酸素結合との極性相互作用により膜中に保持されるばかりでなく、酸の溶出を防ぐことも可能となるため、長期にわたって高温で使用されるプロトン伝導性膜においては特に好ましく用いることができる。

【0058】無機固体酸の中でも、酸性度が大きく、分子サイズや金属-酸素結合との極性相互作用の大きさを勘案すると、タングストリン酸が特に好ましく用いられる。本発明においては、プロトン伝導性付与剤(C)として、これら無機固体酸と他の酸を併用してもよく、また、その他複数の有機酸や無機酸を併用してもよい。

【0059】プロトン伝導性付与剤(C)の添加量は、有機物質(A)および3次元架橋構造体(B)の合計量100重量部に対して5重量部以上であることが好ましい。その添加量が5重量部未満であると、膜中のプロトン濃度が充分ではなく、良好なプロトン伝導性は望めない。一方、プロトン伝導性付与剤の添加量には、特に上限はなく、膜の物性を損なわない範囲であればできるだけ多量添加することが望ましい。通常は、プロトン伝導性付与剤が上記(A)と(B)の合計量100重量部に対して500重量部を超えると、固体の酸を用いた場合には膜が硬くもろく、液体の酸を用いた場合には膜が逆に柔らかくなってしまうため、500重量部以下にするのが適当である。

【0060】4. 水(D)

本発明のプロトン伝導性膜には、前述した有機物質

(A)、3次元架橋構造体(B)及びプロトン伝導性付与剤(C)に加えて、水(D)が用いられる。本発明においては、水(D)は、プロトンを効率的に伝達するための媒体としての役目を担うものである。水がプロトンを伝達する機構は、水がプロトンを受け取って $H_3O^+$ となり、この $H_3O^+$ 分子がそのまま移動する機構、或いは水分子をプロトンがホッピングして行く機構等があるが、いずれの機構を用いても構わない。

10 【0061】水は、燃料電池として使用する時や、測定する時の加湿環境下において、膜中に導入される。そのため、あらかじめ水への浸せき等を行い、膜中に水を導入してもよく、また、膜を形成する際に水や水蒸気を存在させても導入できる。さらに、プロトン伝導性膜に水を効率的に導入するためには、予め膜に水を保持できる性能をもたせておくことが好ましい。そのため、製造段階、特にゾルゲル反応時に水や水蒸気を存在させ、水を含んだ状態で3次元架橋構造体を形成することが望ましい。

20 【0062】膜中に導入可能な水(D)の量は、多ければ多い程、プロトン伝導性の面ではよいが、水(D)は、プロトン伝導性膜全量に対して、通常1~60重量%であることが好ましい。水の量が1重量%未満であると、充分なプロトン伝導性が得られず、一方、60重量%を超えると、水を含む膜が極めて孔の多い膜になるか或いは水を含んで膨潤する膜になるので望ましくない。多孔質の膜の場合、燃料電池として用いると、燃料となる水素が酸素極に漏れだしていわゆるケミカルショートの状態になり、その結果、起電力が大幅に低下する。一方、水を含んで膨潤する膜の場合、膨潤によって膜の体積変化が起こり、体積変化の応力によって電極が破壊されたり、膜が破壊されたりする。このため、膜の水含有量は60重量%を超えないことが望ましい。このような水の含有量は、有機物質の構成比(例えば有機物質と保水性樹脂との混合比率)、3次元架橋構造体の量、プロトン伝導性付与剤の量、膜を形成する際のプロセス条件(例えば水の存在下で製膜、養生する)等により調整することができる。

40 【0063】さらに、本発明においては、水(D)に加えて、プロトンの伝達をより促進させるために、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド、N-メチルオキサゾリジノンなどの他の公知のプロトン伝達物質を1種以上併用してもよい。その際、他のプロトン伝達物質の添加量は、膜の強度を低下させない範囲であれば、特に限定されないが、通常、膜物質全体の中で50重量%以下である。そして、こうした水と他のプロトン伝達物質との併用は、水だけの場合よりもプロトンの伝達を一層効果的に行い、高いプロトン伝

達性を達成することができるばかりでなく、プロトン伝導性付与剤と有機物質との相溶性を向上させる面でも効果的である。

#### 【0064】5. その他の任意成分

本発明のプロトン伝導性膜には、前述した有機物質(A)、3次元架橋構造体(B)、プロトン伝導性付与剤(C)及び水(D)の外に、本発明の目的を損なわない範囲内で、補強剤、界面活性剤、分散剤、反応促進剤、安定剤、着色剤、酸化防止剤、無機又は有機充填剤などの他の任意成分を添加することができる。

【0065】例えば、補強剤(F)の場合を例に挙げると、本発明のプロトン伝導性膜は、金属-酸素結合による3次元架橋体を含むしているために適度な強度を有しているが、組成によっては脆くなる場合があるため、繊維を補強剤として用いることができる。こうした補強用の繊維としては、アクリル、ポリエステル、ポリプロピレン、フッ素樹脂等の高分子素材の繊維、絹、綿、紙等の天然素材系の繊維、ガラス繊維等の素材の繊維及びそれらの繊維が挙げられるが、この中でも、強度や膜組成物との親和性からガラス繊維及びその繊維を用いることが好ましい。ガラス繊維は、表面処理されたものを用いても、未処理のものを用いてもよい。また、繊維のサイズは、膜に均一に分散できるものであれば特に限定されないが、膜厚との関係から、好ましくは径が100 $\mu$ m以下、より好ましくは20 $\mu$ m以下のものが用いられる。一方、繊維長は、特に限定されない。このようなガラス繊維としては、日東紡(株)等より各種サイズのものが市販されており、同様にそれらの繊維も市販されている。

【0066】これらガラス繊維を膜に導入する際には、膜形成組成物に粉状又は糸状の繊維を添加する方法を簡易に用いることができる。また、ガラス繊維繊維の場合は、組成物をガラス繊維繊維に含浸させ、その後ゾルゲル(sol-gel)硬化させる方法を用いることができる。繊維の場合には、あらかじめ作製した膜に繊維を貼り付ける方法を用いてもよい。さらに、ガラス繊維には、補強剤として長繊維状の結晶体、ホイスカー等を複合してもよい。

#### 【0067】6. プロトン伝導性膜およびその製法

本発明のプロトン伝導性膜は、前述したとおり、有機物質(A)、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)、プロトン伝導性付与剤(C)、及び水(D)を必須成分とし、必要に応じて、ガラス繊維等の任意成分を含むものであるが、その最も大きな特徴は、有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)とが共有結合により結合しているところにある。

【0068】従来の技術で述べたように、有機物質と金属-酸素結合による3次元架橋構造体とを単純に混合した例は公知であるが、本発明の目的である、有機物質による膜の柔軟性付与と、3次元架橋構造体による耐熱性

の向上の両立のためには不十分である。すなわち、単純な混合の場合には、有機物質で柔軟性を与えるためには、有機物質の添加量はある程度増やす必要があり、このとき、有機物質がプロトン伝導性を示さないものであったとすれば、有機物質がプロトン伝導性パスを切断しプロトン伝導性が犠牲になる。このとき、有機物質がプロトン伝導性を示すものであった場合にも、充分な耐熱性の向上は認められず、従来のフッ素系膜以上の耐熱性を達成することは困難である。

【0069】一方、本発明のプロトン伝導性膜では、有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)との間に共有結合が形成されるため、両者の成分が極めて細かな、分子レベルでの分散状態(ナノ分散)となり、柔軟性を達成するのに充分な有機物質を配合してもプロトン伝導パスは切断されず、一方、耐熱性の極めて優れた3次元架橋構造体との結合により、熱による分子の切断、即ち膜の熱分解等が抑制され、柔軟性と耐熱性とを兼ね備えたプロトン伝導性膜を得ることができる。さらに、有機物質が事実上架橋することにより、有機物質が溶解したり又は構造変化したりする温度に達しても、溶解、構造変化を起こさず、高温でも安定な膜を得ることができる。

【0070】本発明のプロトン伝導性膜は、例えば、次の1)~5)に述べる幾つかの製造方法により作製することができる。

1) 有機物質、3次元架橋構造体を形成する加水分解性無機化合物、及び、プロトン伝導性付与剤を混合した混合物を含む反応系を調製し、それを公知の手段で製膜し、次いで製膜された反応系中に、水蒸気又は液体の水を存在させることにより、ゾルゲル(sol-gel)反応を行う方法。

2) 有機物質、3次元架橋構造体を形成する加水分解性無機化合物、及び、プロトン伝導性付与剤を混合した混合物を含む反応系を調製し、それを公知の手段で製膜し、次いで製膜された反応系中に、水蒸気又は液体の水、及び炭素原子4以下のアルコール蒸気又は液体のアルコールを存在させることにより、ゾルゲル(sol-gel)反応を行う方法。

3) あらかじめ有機物質と金属-酸素結合による3次元架橋構造体からなる膜を形成してからプロトン伝導性付与剤を含む液体に膜を浸してプロトン伝導性付与剤をドーブする方法。

4) 多孔質の無機架橋体を形成しておいて有機物質溶液にひたして複合し、更にプロトン伝導性付与剤をドーブする方法。

5) あらかじめ有機物質からなる膜を用意し、これに金属-酸素結合による3次元架橋構造体を形成するプリカーサーの溶液を接触して膨潤させた後にsol-gelプロセスを行い、更にその後プロトン伝導性付与剤をドーブする方法。

【0071】なお、1)又は2)の方法では、前述した

ように、有機物質と3次元架橋構造体を形成する加水分解性無機化合物とは、必ずしも別々の原料として加える必要がなく、例えば、前者に加水分解性シリル基や金属アルコキシド等のような加水分解性金属含有基をもった有機物質を使用する場合には、後者の加水分解性無機化合物を割愛することもできる。また、5)の方法では、有機物質が共有結合による架橋構造又は水素結合や結晶化等による疑似架橋構造を有していてもよい。さらに、sol-gelプロセス中に有機物質を架橋させてもよく、膜とした後に、電子線や紫外線により架橋させてもよい。

【0072】そして、本発明は、前述したとおりの、有機物質(A)、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)、プロトン伝導性付与剤(C)、及び水(D)を必須成分とし、必要に応じて、ガラス繊維等の任意成分を含有するプロトン伝導性膜を得ることを目的とするものであるから、その製法については、上記製造方法に何ら限定されるものではないが、この中でも、操作の簡便さ、信頼性、製造設備等の面から前記1)又は2)の方法が好ましい。

【0073】次に、本発明のプロトン伝導性膜の製造方法についてさらに詳記するため、前記した1)又は2)の方法を各工程の順に沿って説明する。まず、第1の工程では、加水分解性シリル基を導入した有機物質と、必要に応じて、3次元架橋構造体を形成するブリカーサーとして機能する金属アルコキシド等の加水分解性無機化合物とを混合する。その際、加水分解性無機化合物は、有機物質に対して100重量%を超えない範囲で別途に加えるのが好ましい。100重量%を超えると、膜が硬くなり、有機物質の柔軟化効果が得られない。

【0074】こうした加水分解性無機化合物としては、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-イ-ブトキシシラン、又は、これらのモノアルキル、ジアルキル等のアルコキシシリケート、フェニルトリエトキシシラン、ハロゲン化シラン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-イ-ブトキシチタン、又は、これらのモノアルキル、ジアルキル体、アセチルアセトン等の架橋反応速度制御基置換体を含むアルコキシチタネートやそのオリゴマー、及びアルコキシジルコネート等が挙げられる。なお、上記のアルキル基を有する加水分解性無機化合物の場合は、アルキル基中に、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸基、アミン塩基、水酸基等の親水性基を有していてもよい。これらの親水性基を有するアルキル基は、膜中の水分濃度の向上に寄与すると共に、これらの親水性基がプロトン伝導にも寄与する。

【0075】また、第1の工程では、適当な溶媒(G)を用いてもよい。溶媒(G)としては、一般的にはメタ

ノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が使用されるが、これらに限定されるものではなく、有機物質や金属アルコキシド等の溶解、混合に使用可能であればよい。

【0076】さらに、第1の工程では、比誘電率が20以上で、かつ沸点が100℃以上の化合物を溶媒と併用してもよい。この際、比誘電率が20以上の化合物は、適度の界面活性能を有し、有機物質と無機化合物を分散させることができるので好ましい。一方、沸点が100℃以上の化合物は、加熱・硬化反応の後にも膜中に残留し、残留した化合物が水洗などで水に置換され、より膜中水分量を向上させることができるので好ましい。また、有機物質として比較的分子量の低いもの(例えば分子量100以下)を用いた場合には、残留した化合物は可塑剤の役目を果たし、柔軟な膜を得ることができる。上記した2つの物性を有する化合物の具体例としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド、N-メチルオキサゾリジノン等が挙げられる。

【0077】次いで、第2の工程では、第1の工程で得られた溶液に、プロトン伝導性付与剤を加え、前駆溶液(膜形成用原料混合物を含む反応系)が得られる。なお、工程を簡略化するため、第1の工程と第2の工程を一体化し、これらの原料を同時に混合してもよい。さらに、第3の工程では、この前駆溶液をキャスト、コート等の公知の方法により膜状とした後、第4の工程では、水又は水蒸気の下に、室温から300℃程度までの任意の温度で加温するいわゆるsol-gelプロセスを経ることにより、目的とする膜を得ることができる。第4の工程における加温の際には、通常のオープンによる加熱、オートクレーブによる加圧加熱等、公知の方法を使用してもよい。

【0078】前記1)の方法では、上記第3の工程で得られた反応系(すなわち前駆体膜状物)の中に、水蒸気又は液体の水を存在させる。この水との接触反応は、水蒸気雰囲気中で、又は、水に溶解しない程度の硬化を行った後、水中で加熱下で行ってもよい。このように水蒸気雰囲気又は水中で加熱を行うと、加水分解及び縮合が効率的に起こり、熱に対してより安定な膜となり、しかも加水分解により生成したシラノール基が保水性を高め、水によるプロトン伝達を効率化できる。また、水蒸気雰囲気又は水の存在下では、膜中に水を含ませた状態での縮合・硬化が起こるため、膜中の含水量をより大きくすることができる。ここで、水蒸気雰囲気とは、相対湿度が10%から100%の間を指し、特に相対湿度が100%に近いほど、より効率的に加水分解が起こり好ましい。

【0079】さらに、前記2)の方法では、有機物質、3次元架橋構造体を形成する加水分解性無機化合物、及びプロトン伝導性付与剤を混合した混合物を含む反応系（すなわち、上記第3の工程で得られた前駆体膜状物）の中に、水蒸気又は液体の水と同時に、炭素原子4以下のアルコール蒸気又は液体のアルコールを存在させる。この場合、(1)の方法と同様に、水-アルコール混合蒸気雰囲気、又は、水-アルコール溶液に溶解しない程度の硬化を行った後、水-アルコール存在下で加熱を行ってもよい。このように水-アルコール混合蒸気雰囲気又は水-アルコール混合溶液中で加熱を行うと、膜が適度な膨潤状態のままで加水分解、縮合が効率的に起こり、熱に対してより安定かつ適度な柔軟性を有する膜となる。該(2)の方法で用いられるアルコールは、炭素原子4以下のアルコールであり、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等が好ましい。その際、アルコールと水との混合比は、アルコール：水＝1：99～90：10の比率が好ましい。ここで、水-アルコール混合蒸気雰囲気とは、相対蒸気濃度が10％から100％の間を指し、特に相対蒸気濃度が100％に近いほど、より膜の適度な膨潤と効率的な加水分解が起こり好ましい。

【0080】第4の工程における加熱温度は、ゾルゲル反応の結果、3次元架橋構造が形成可能な温度であって、有機物質が分解しない範囲であれば特に限定されることはない。膜厚は特に規定されないが、通常、10 $\mu$ m～1mmの厚みとする。

【0081】3次元架橋構造体の生成を加速するために、あらかじめ反応系内に触媒として塩酸、硫酸、リン酸等の酸を加えておいてもよい。3次元架橋構造は、塩基によっても加速されるため、例えばアンモニア等の塩基触媒を用いてもよいが、塩基触媒を用いるとプロトン伝導性付与剤と反応する可能性が高く、好ましくは酸を用いる。

【0082】このようにして得られたプロトン伝導性膜は、従来に例を見ない耐熱性や耐久性に優れしかも高温でも優れたプロトン伝導性を示す画期的な有機無機複合膜であり、燃料電池の膜として好適に用いることができる。本発明のプロトン伝導性膜を用いて燃料電池とするためには、膜と触媒担持電極を接合した、いわゆる膜-電極接合体を作製する。この膜-電極接合体の製造方法は、特に限定されないが、熱プレスする方法、プロトン伝導性を有する組成物を膜及び／又は電極に塗布する方法等を適宜用いることができる。そして、本発明のプロトン伝導性膜は、固体高分子型燃料電池の電解膜にとどまらず、化学センサー、イオン交換膜などにも利用できる。

【0083】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明は、これにより何ら限定されるものではない。なお、実施例や比較例で使用する化合物、溶媒等は、全て市販品をそのまま用いた。

【0084】測定法

(1) 膜中水分量

プロトン伝導性膜の断面を熱重量測定器（セイコー電子工業社製、TG/DTA320）にて測定した。膜は、通常90～130℃で重量減少を起こし、完全に水を取り除いた膜ではこの重量減少が見られないことから、この重量減少は水の揮発によるものと考えた。従って、本実施例では、この重量減少分を膜全体重量で割った重量％を膜中水分量とした。

【0085】評価法

(1) 耐熱性評価

プロトン伝導性膜を、窒素雰囲気下、140℃オープンにて24時間加熱した。加熱後の評価は、目視、及び、折り曲げ官能試験を実施した。

○ … 折り曲げてもわれない、柔軟な膜。

× … 折り曲げで容易に破断、又は、膜の分解・融解が起こる。

【0086】(2) プロトン伝導性評価

本発明のプロトン伝導性膜の両面に銀ペーストを塗り、乾燥させることにより電極とし、電極・電解質膜複合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)を作製した。電気化学インピーダンス測定装置（ソラトロン社製、1260型）を用いて周波数0.1Hz～2MHzの領域で4端子インピーダンス測定し、イオン伝導性膜のプロトン伝導度を評価した。なお、上記測定では、電極・電解質複合体サンプルは、電気的に絶縁された密閉容器中に支持され、水蒸気雰囲気、温度コントローラーによりセル温度を室温から160℃まで変化させ、それぞれの温度でプロトン伝導度の測定を行った。代表値として140℃での測定値を示した。140℃においては、測定槽内を加圧（5気圧）して測定を行った。

【0087】実施例1

（末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシドの合成）乾燥したガラス容器にポリテトラメチレングリコール#650（重量平均分子量650；和光純薬社製）75.0g（115.4mmol）を入れ、続いて3-トリエトキシシリルプロピルイソシアネート（信越シリコン社製、商品名「KBE-9007」）を57.1g（230.8mmol）入れ、窒素雰囲気下60℃にて120時間ゆっくり攪拌し、以下のような反応を行った。得られた粘調な液体を<sup>1</sup>H-NMR（DRX-300、ブルカー社製）で測定したところ、末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシドと考えて矛盾のないスペクトルが得られた。NMR検出感度内では不純物シグナルが観察されず、ほぼ純品が得られた。こ

のようにして得られた化合物は、加水分解性シリル基（トリエトキシシリル基）由来のケイ素原子の分子全体に対する重量が4.9重量%である。

$$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} + 2\text{OCNC}(\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow (\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CONHC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)$$

【0088】（他の末端加水分解性シリル基化合物の合成）さらに、ポリテトラメチレングリコール#1000（重量平均分子量1000；和光純薬社製）又はポリエチレングリコール#600（重量平均分子量600；和光純薬社製）を用いて同様の反応を行い、両末端に加水分解性シリル基を有する化合物を合成した。

【0089】（混合物の作製と製膜）末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシド1.0gをイソプロパノール1.0gに溶解した。この溶液とは別に、タングストリン酸（和光純薬社製）1.0gをイソプロパノール1.0gに溶解した溶液を調製した。両者を混合し、1分間激しく攪拌した後、内径9cmのポリスチレンシャーレ（山本製作所社製）に流し込んだ。このシャーレを60℃に加熱した容器内に入れた後、その容器中に70℃で発生させた水蒸気を導入し、12時間加熱したところ、無色透明で柔軟な膜が得られた。

#### 【0090】実施例2

実施例1において、タングストリン酸を0.5g用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜を得た。

#### 【0091】実施例3

実施例1において、ポリテトラメチレングリコール#650の代わりにポリテトラメチレングリコール#250（アルドリッチ社製）を用い、タングストリン酸を1.17g用い、加熱時に、容器内に水蒸気を導入しなかったこと以外は、実施例1と同様にして膜を形成した。

#### 【0092】実施例4

実施例1において、タングストリン酸を0.5g用い、炭酸エチレン（和光純薬社製）を0.5g加え、加熱時に、容器内に水蒸気を導入しなかったこと以外は、実施例1と同様にして膜を形成した。

#### 【0093】実施例5

実施例1において、タングストリン酸を0.75g用い、炭酸エチレンを0.5g加え加熱時に、容器内に水蒸気を導入しなかったこと以外は、実施例1と同様にして膜を形成した。

#### 【0094】実施例6

実施例2において、炭酸エチレンを0.5g加えたこと以外は実施例2と同様にして膜を形成した。

#### 【0095】実施例7

実施例1と同様にして得られた末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシド0.67g、フェニルトリエトキシシラン（京芝シリコーン社製）0.33gをイ

ソプロパノール1.0gに溶解した。この溶液とは別に、タングストリン酸0.57g、炭酸プロピレン（和光純薬社製）0.28gをイソプロパノール1.0gに溶解した溶液を調製した。両者を混合し、1分間激しく攪拌した後、内径9cmのポリスチレンシャーレに流し込んだ。このシャーレをオープンで60℃で12時間加湿したところ、無色透明で柔軟な膜が得られた。

#### 【0096】実施例8

実施例1において、加湿する際に80℃で発生させた水とn-ブタノールの90：10混合蒸気を導入したこと以外は、実施例1と同様にして膜を得た。

#### 【0097】実施例9

実施例1において、膜組成物に日京紡（株）社製ガラス繊維「PF70E-001」（繊維長軸70μm、繊維径10μm）を0.1g加えたこと以外は、実施例1と同様にして膜を得た。得られた膜は、実施例1と同等のプロトン伝導性を示しつつ、極めて強度の高い膜となった。

#### 【0098】実施例10

実施例1において、ポリテトラメチレングリコール#650の代わりにポリテトラメチレングリコール#1000（和光純薬社製）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜を得た。この膜にポリテトラメチレングリコール#1000をバーコーターにより厚み3μmとなるように塗布し、ガス拡散電極（E-T-EK社製、触媒白金量0.30mg/cm<sup>2</sup>、直径20mm）を膜の両面に貼りつけた。この膜を評価セルに組み込み、燃料電池出力性能を評価した。反応ガスには、水素/酸素を用い、共にセル温度100℃、ガス圧力3気圧、ガス流量60mL/minにて測定した。水素は、あらかじめ水バブラーを通して加湿した。電池出力性能は、電気化学測定装置（ソラトロン社製、1260型）を用いて測定した。結果を図1に示した。

#### 【0099】比較例1

DuPont社製、商品名「Nafion117」をそのまま用いた。

#### 【0100】比較例2

実施例7において、ポリテトラエチレングリコール#650の代わりに、ポリエチレングリコール#600（和光純薬社製）を用い、膜を作製する際に、炭酸プロピレン0.5g、タングストリン酸を0.5gとしたこと以外は、実施例7と同様にして膜を得た。この比較例は、有機物質が炭素原子2連鎖が主となっている。

#### 【0101】比較例3

実施例1において、タングストリン酸を0.25gとしたこと以外は、実施例1と同様にして膜を得た。得られた膜を、乾燥窒素下140℃にて3時間加湿し、膜中の水分を取り除いた。この膜を測定時においても加湿することなくプロトン伝導性を測定した。本比較例の膜は、熱重量測定器（セイコー電子工業社製、TG/DTA3

20)にて200℃まで重量減少が観測されず、膜中の水分がほぼ0%であった。

#### 【0102】比較例4

プロトン伝導性付与剤であるタングストリン酸を加えずに、硬化触媒として1N塩酸を0.5g用いた以外は、実施例1と同様にして膜を作成した。塩酸は、加熱硬化時に大気中に揮散し、膜中に残留しなかった。

#### 【0103】実施例11

(末端トリエトキシシリルドデカンジオールの合成)ポリテトラメチレングリコール#650の代わりに1, 1 10  
2-ドデカンジオール(ナカライテスク社製)20.2g(100mmol)、水酸基に対して等量の3-トリエトキシシリルプロピルイソシアネート(49.5g; 200mmol)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして表記化合物を定量的に得た。構造はNMRにて確認した。得られた化合物は、ポリテトラメチレングリコールを用いた場合とは異なり、エーテル結合を持たないオレフィン性の有機物である。また、ドデカンジオールの他、デカンジオール、オクタンジオール、ヘキサンジオール、ブタンジオールなどのジオール類についても同様の反応を行い、末端のトリエトキシシリル化が可能であることを確認した。さらに、ドデカンジアミン、ヘキサンジアミンで同様の反応を行い、末端のトリエトキシシリル化が可能であることを確認した。アミンを用いた場合には、ウレタン結合を介してトリエトキシシリル基が結合したのではなく、尿素(ウレア)結合を介してトリエトキシシリル基と結合したものとなる。

(混合物の作製と製膜)末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシドの代わりに、上記反応で得られた末端トリエトキシシリル化ドデカンジオール1.0gを用いたこと以外は、実施例2と同様にして膜を作成した。無色透明で、実施例1のものと比較して硬い膜が得られた。

#### 【0104】実施例12

(混合物の作製と製膜)実施例2において、末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシドの代わりに市販のビス(トリエトキシシリル)オクタン(マヅマックス社製)を用いたこと以外は、実施例2と同様にして膜を作成した。無色透明で、実施例2のものと比較して硬い膜が得られた。ビス(トリエトキシシリル)オクタンは、エーテル結合、ウレタン結合を有さず、トリエトキシシリル基の間はメチレン鎖が8のオレフィンである。

#### 【0105】実施例13

実施例12において、タングストリン酸の量を0.78gとした以外は、実施例12と同様にして膜を得た。実施例12とほぼ同様に、比較的硬い膜を得た。

#### 【0106】実施例14

実施例12において、ビス(トリエトキシシリル)オクタンの代わりに、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン(マヅマックス社製)を用い、タングストリン酸の量を

1.04gとしたこと以外は、実施例12と同様にして膜を得た。実施例12と同様に、比較的硬い膜を得た。

#### 【0107】実施例15

(混合物の作製と製膜)タングストリン酸のかわりに、モリブドリン酸(和光純薬製)を用いたこと以外は、実施例2と同様にして膜を得た。膜は黄色で、透明であった。実施例2とほぼ同様な柔軟な膜が得られた。

#### 【0108】比較例5

実施例2において、末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシドのかわりに、末端トリエトキシシリルポリエチレンオキシド(平均分子量600)を用いたこと以外は、実施例2と同様にして膜を得た。実施例2とほぼ同様な柔軟な膜が得られた。

#### 【0109】実施例16

実施例1で得られたポリテトラメチレングリコール#650の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.30g及びポリエチレングリコール#600の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.70gをイソプロパノール1.0gに溶解した。この溶液とは別に、タングストリン酸(和光純薬社製)0.25g、炭酸エチレン0.25gをイソプロパノール1.0gに溶解した溶液を調製した。両者を混合し、1分間激しく攪拌した後、内径9cmのポリスチレンシャーレに流し込み、飽和水蒸気下、60℃で12時間加熱した。得られた膜は、100μmの厚みであった。

#### 【0110】実施例17

実施例1で得られたポリテトラメチレングリコール#1000の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.30g及びポリエチレングリコール#600の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.70gをイソプロパノール1.0gに溶解したこと以外は、実施例16と同様に行い、膜を作製した。

#### 【0111】実施例18

実施例1で得られたポリテトラメチレングリコール#1000の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.50g及びポリエチレングリコール#600の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.50gをイソプロパノール1.0gに溶解したこと以外は、実施例16と同様に行い、膜を作製した。

#### 【0112】実施例19

実施例1で得られたポリテトラメチレングリコール#1000の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.70g及びポリエチレングリコール#600の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.30gをイソプロパノール1.0gに溶解したこと以外は、実施例16と同様に行い、膜を作製した。

#### 【0113】実施例20

実施例2において、3次元架橋構造体ブリカーサーとしてテトラ(イソプロポキシ)チタン(和光純薬社製)を0.1g加えたこと以外は、実施例2と同様にして膜を

得た。膜は、実施例2とほぼ同じ性状を示した。

\*件、測定結果を表4にまとめた。

【0114】以上、実施例の配合、加熱条件、測定結果

【0115】

を表1～3にまとめた。一方、比較例の配合、加熱条

\* 【表1】

項 目	有機物 (A) と 8次元架橋体 (B) の前駆体と の共有結合物	別途追加した3次 元架橋体 (B) の 前駆体	プロトン伝導性 付与剤 (C)	プロトン 伝送物質 (B)	加熱条件	膜中 水分量 (D)	140℃ 耐熱試験	140℃ プロトン伝導性
実施例 1	同末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンガストリン酸 (100重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%下 12時間	28 重量%	○	$8.7 \times 10^{-3}$ S/cm
実施例 2	同末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンガストリン酸 (50重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%下 12時間	30 重量%	○	$7.1 \times 10^{-3}$ S/cm
実施例 3	同末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンガストリン酸 (117重量部)	-	60℃ (水蒸気なし) 12時間	13 重量%	○	$2.1 \times 10^{-4}$ S/cm
実施例 4	同末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンガストリン酸 (50重量部)	炭酸エチレン (50重量部)	60℃ (水蒸気なし) 12時間	8 重量%	○	$5.6 \times 10^{-3}$ S/cm
実施例 5	同末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンガストリン酸 (75重量部)	炭酸エチレン (50重量部)	60℃ (水蒸気なし) 12時間	10 重量%	○	$3.7 \times 10^{-3}$ S/cm
実施例 6	同末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンガストリン酸 (50重量部)	炭酸エチレン (50重量部)	60℃ 水蒸気 100%下 12時間	26 重量%	○	$7.1 \times 10^{-3}$ S/cm
実施例 7	同末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (67重量部)	フェニルトリエト キシラン (33重量部)	タンガストリン酸 (57重量部)	炭酸プロピレン (28重量部)	60℃ (水蒸気なし) 12時間	14 重量%	○	$9.7 \times 10^{-4}$ S/cm
実施例 8	同末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンガストリン酸 (100重量部)	-	60℃ 水・D'ター-4混 合液、 湿度100% 12時間	18 重量%	○	$3.2 \times 10^{-3}$ S/cm
実施例 9	同末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンガストリン酸 (100重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%下 12時間	6 重量%	○	$1.3 \times 10^{-3}$ S/cm

【0116】

【表2】

項 目	有機物 (A) と 3次元架橋体 (B) の前駆体と の共有結合物	別途加えた3次 元架橋体 (B) の 前駆体	プロトン伝導性 付与剤 (C)	プロトン 伝導物質 (B)	加熱条件	膜中 水分量 (D)	140℃ 耐熱試験	140℃ プロトン伝導性
実施例 10	同末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンガストリン酸 (100重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	41 重量%	○	$9.7 \times 10^{-3}$ S/cm
実施例 11	同末端トリエトキシシリル化 トデカンジオール (100重量部)	-	タンガストリン酸 (50重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	6 重量%	○	$1.5 \times 10^{-4}$ S/cm
実施例 12	ビス (トリエトキシシリル) オクタン (100重量部)	-	タンガストリン酸 (50重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	16 重量%	○	$3.6 \times 10^{-4}$ S/cm
実施例 13	ビス (トリエトキシシリル) オクタン (100重量部)	-	タンガストリン酸 (78重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	15 重量%	○	$1.8 \times 10^{-4}$ S/cm
実施例 14	ビス (トリエトキシシリル) ヘキサン (100重量部)	-	タンガストリン酸 (104重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	59 重量%	○	$9.8 \times 10^{-4}$ S/cm
実施例 15	同末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	モリブドリン酸 (50重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	24 重量%	○	$2.3 \times 10^{-4}$ S/cm

項目	有機物 (A) と 3次元架橋体 (B) の精製体と の共有結合物	別途加えた3次元架橋体 (B) の精製体	プロトン伝導性 付与剤 (C)	プロトン 伝導物質 (B)	加熱条件	膜中 水分量 (D)	140℃ 耐熱試験	140℃ プロトン伝導性
実施例 16	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (30重量部) 両末端トリエトキシシリル化ポリ エチレンオキシド (70重量部)	-	タンダストリン酸 (25重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	42 重量%	○	$1.0 \times 10^{-2}$ S/cm
実施例 17	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (30重量部) 両末端トリエトキシシリル化ポリ エチレンオキシド (70重量部)	-	タンダストリン酸 (25重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	45 重量%	○	$1.2 \times 10^{-2}$ S/cm
実施例 18	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (50重量部) 両末端トリエトキシシリル化ポリ エチレンオキシド (50重量部)	-	タンダストリン酸 (25重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	38 重量%	○	$1.2 \times 10^{-2}$ S/cm
実施例 19	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (70重量部) 両末端トリエトキシシリル化ポリ エチレンオキシド (30重量部)	-	タンダストリン酸 (25重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	32 重量%	○	$1.0 \times 10^{-2}$ S/cm
実施例 20	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	テトラ (イソプロ ポキシ) チタン (10重量部)	タンダストリン酸 (50重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	26 重量%	○	$3.3 \times 10^{-2}$ S/cm

項 目	有機物 (A) と 3次元架橋体 (B) の前駆体と の共有結合物	別途加えた3次 元架橋体 (B) の 前駆体	プロトン伝導性 付与剤 (C)	プロトン 伝導物質 (E)	加熱条件	水中 水含量 (D)	140℃ 耐熱試験	140℃ プロトン伝導性
比較例 1	Nafion 117 (DuPont社製)							
比較例 2	両末端トリエトキシシリル化ポリ エチレンオキシド (67重量部)	フェニルトリエト キシラン (33重量部)	タンダストリン酸 (50重量部)	炭酸プロピレン (50重量部)	60℃ (水蒸気無し) 12時間	40 重量%	×	膜変質、膜断の ため、測定不能
比較例 3	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンダストリン酸 (25重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%以下 12時間	0 重量% (膜乾燥 処理後)	○	$8.9 \times 10^{-4}$ S/cm
比較例 4	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	- (硬化触媒として 塩酸添加)	-	60℃ 水蒸気 100%以下 12時間	37 重量%	○	測定限界以下
比較例 5	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タンダストリン酸 (50重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%以下 12時間	62 重量%	×	膜変質のため、 測定不能

【0119】表1～表4の結果より明らかのように、有機物質 (A)、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体 (B)、プロトン伝導性付与剤 (C)、及び水 (D) を含有し、(A) と (B) とが共有結合で結合した本発明のプロトン伝導性膜 (実施例1～20) は、いずれも耐熱性に優れ、かつ140℃で高いプロトン伝導性を示

した。これに対して、従来の代表的な電解質膜として用いられているフッ素系膜 (比較例1) では、膜の変質が見られ、また、上記 (A) ～ (D) の成分で本発明の要件を満たさない場合 (比較例2～5) は、いずれも膜のプロトン伝導性、耐熱性、機械特性などに問題があり、電解質膜としての実用性の面で明らかに劣っていた。ま

た、主鎖に4個未満の連結した炭素原子をもつ保水性樹脂を有機物質に添加した場合（実施例16～19）は、耐熱性が向上するばかりでなく、膜中の水の量が増加し、より高い伝導性を得ることができた。さらに、実施例1と実施例3とを比較すると判るように、製造工程においては、硬化反応中に水蒸気を加えると、ゾルゲル反応の効率化のみならず、膜中水分濃度の向上、ひいては伝導性の向上にもつながった。さらにまた、実施例10では、本発明のプロトン伝導性膜を用いた発電も確認できた。

【0120】

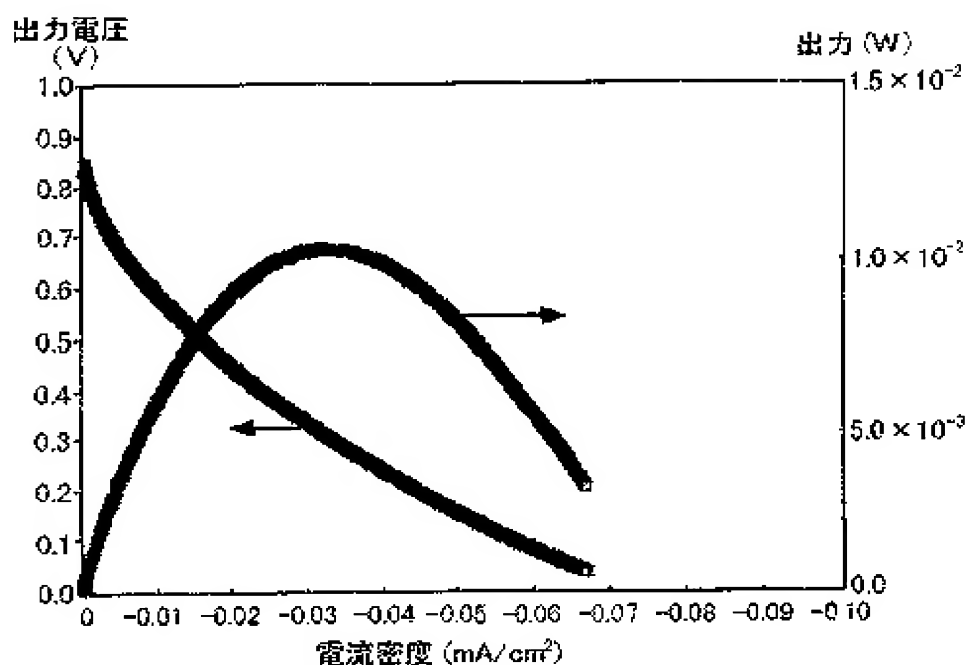
【発明の効果】有機物質と無機架橋体が結合した膜を形成することにより、充分な耐熱性を実現し、プロトン伝\*

\*導性付与剤と水を膜中に存在させることにより、高温においても良好なプロトン伝導性膜を得ることができた。これにより、近年注目を集めている高分子固体電解質型燃料電池の動作温度を100℃以上に上げることができ、この結果、発電効率の向上、触媒のCO非毒の低減を達成することができる。また、動作温度の向上は、廢熱利用によるコージェネシステムへの展開も考えられ、劇的なエネルギー効率の向上へとつながる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明のプロトン伝導性膜を用いた燃料電池の燃料電池出力性能を、電気化学測定装置を用いて測定した結果を表すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F i	ターマード (参考)
C 0 8 L	71/02	C 0 8 L	71/02
	83/04		83/04
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	8/02
	8/10		8/10
(74)上記2名の代理人	100106596	(72)発明者	野村 茂樹
	弁理士 河備 健二		茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内
(72)発明者	本間 格		
	茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内		

(72)発明者 杉本 俊哉  
 茨城県つくば市和台 32 積水化学工業株式  
 会社内  
 (72)発明者 西川 理  
 茨城県つくば市和台 32 積水化学工業株式  
 会社内

F ターム(参考) 4F070 AA59 GA07 GB03 GB05 GC02  
 4F071 AA51 AA66 AA81 AB25 AB28  
 AD01 AH15 BA02 BB02 BC01  
 4J002 BB01W BD12W BE00W BF01W  
 BG01W BG02W BGL2W CH02W  
 CH023 CP02X CP08X DE027  
 DG046 DH026 DH046 DK006  
 DL008 EF006 GQ00 GQ02  
 5G301 CA30 CD01 CE01  
 5H026 AA06 CX04 EE11 EE17 EE18  
 HH00 HH05